

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-175213

(43)Date of publication of application : 14.07.1995

(51)Int.Cl.

G03F 7/022

G03F 7/023

G03F 7/039

H01L 21/027

(21)Application number : 05-318195

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 17.12.1993

(72)Inventor : SAKAGUCHI SHINJI

AOSO TOSHIKI

SATO KENICHIRO

(54) IONIZING RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a superfine working positive photoresist having high resolution, with the dependency on film thickness reduced, having a great development latitude and from which development residue is hardly generated.

CONSTITUTION: This ionizing radiation sensitive resin composition contains a resin insoluble in water and soluble in alkali, a low molecular compd. insoluble in water and soluble in alkali and an ionizing radiation sensitive composition. The content of a mixture of the naphthoquinone diazide sulfonic diester as a low molecular compd. having three phenolic hydroxyls, insoluble in water and soluble in alkali and the naphthoquinone diazide sulfonic diester as a low molecular compd. having five phenolic hydroxyls, insoluble in water and soluble in alkali is controlled to 30% of the ionizing radiation sensitive compd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3133881

[Date of registration] 24.11.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-175213

(43)公開日 平成7年(1995)7月14日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/022				
7/023	5 1 1			
7/039	5 0 1			
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 R
			審査請求	未請求 請求項の数6 O L (全 41 頁)

(21)出願番号 特願平5-318195

(22)出願日 平成5年(1993)12月17日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 坂口 新治

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72)発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72)発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 感電離放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 高解像力でかつ膜厚依存性が小さく、現像ラ
チチュードが広く、現像残渣が発生しにくい超微細加工
用ポジ型フォトレジストを提供する。

【構成】 水不溶性アルカリ可溶性樹脂と水不溶性アル
カリ可溶性低分子化合物及び感電離放射線性化合物を
含有する感電離放射線性樹脂組成物に於いて、該感電離放
射線性化合物がフェノール性水酸基を3個有する水不溶
性アルカリ可溶性低分子化合物のナフトキノンジアジド
スルホン酸ジエステル化合物(A)とフェノール性水
酸基を4個有する水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物
のナフトキノンジアジドスルホン酸ジエステル化合物
(B)との混合物が感電離放射線性化合物の30%以上
であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水不溶性アルカリ可溶性樹脂、水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物、及び感電離放射線性化合物を含有する感電離放射線性樹脂組成物に於いて、該感電離放射線性化合物として、フェノール性水酸基を3個有する水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物のナフトキノンジアジドスルホン酸ジエステル化合物(A)及び

【請求項2】 請求項1において、該水不溶性アルカリ可溶性樹脂がフェノール、クレゾール、キシレノール、トリメチルフェノールもしくはこれらの2種以上の混合物とアルデヒド化合物との縮合反応により合成された少なくとも1種のノボラック樹脂であることを特徴とする感電離放射線性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1において、該水不溶性アルカリ可溶性樹脂がp-クレゾール、o-クレゾール、2, 3 *

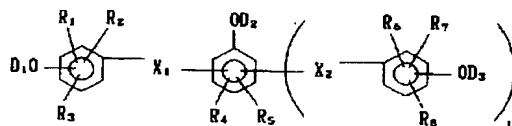
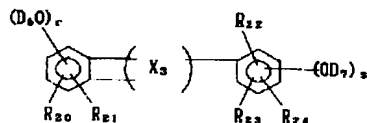
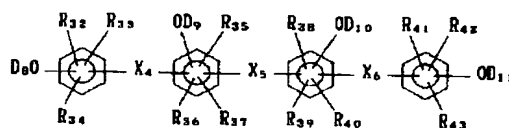
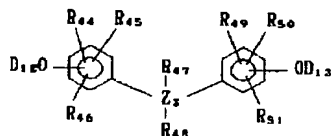
2, 6-キシレノール、トリメチルフェノールの混合物とアルデヒド化合物との縮合反応により合成された少なくとも1種のノボラック樹脂であることを特徴とする感電離放射線性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1において、該水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物が、フェノール性水酸基と芳香環を有し、該フェノール性水酸基と芳香環との比が0.5~1.4である少なくとも1種の化合物であることを特徴とする感電離放射線性樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1において、該感電離放射線性化合物(A)と感電離放射線性化合物(B)との比が0.1~5であることを特徴とする感電離放射線性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1において、該感電離放射線性化合物(A)が一般式(A1)もしくは(A2)で表される化合物であり、該感電離放射線性化合物(B)が一般式(B1)もしくは(B2)で表される化合物であることを特徴とする感電離放射線性樹脂組成物。

【化1】

一般式(A₁)一般式(A₂)一般式(B₁)一般式(B₂)

ここで、

R₁~R₈、R₂₀~R₂₄:それぞれ水素原子、-CN、-

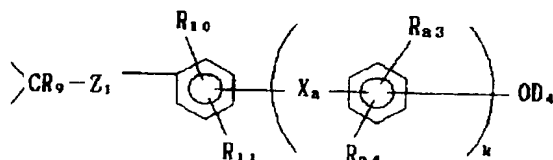
X-R₁₁もしくはハロゲン原子、

X₁~X₂:単結合、カルボニル基、スルフィド基、スル

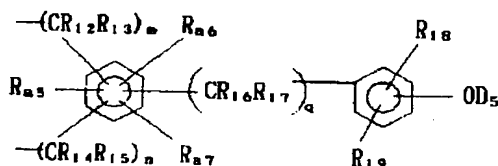
フォニル基もしくは $-C(R_{b1})(R_{b2})-$ を表わす。* 表される基、

但し $l=0$ の時は X_1 は下記一般式 A_{11} もしくは A_{12} で* 【化2】

一般式 (A_{11})



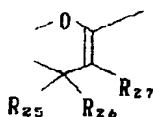
一般式 (A_{12})



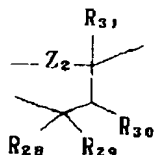
X_3 : 下記一般式 A_{21} または A_{22} で表される基、

【化3】

一般式 (A_{21})



一般式 (A_{22})



$R_9, R_{12} \sim R_{17}, R_{25} \sim R_{31}, R_{b1}, R_{b2}$: それぞれ水素原子、メチル基、

エチル基もしくは炭素数1~2のハロアルキル基、

R_{b1} と R_{b2}, R_{25} と R_{26}, R_{28} と R_{29}, R_{30} と R_{31} はそれぞれ一緒に結合して脂環式炭化水素残基を形成してもよい。 $R_{10}, R_{11}, R_{23}, R_{24}, R_{18}, R_{19}$: それぞれ水素原子、 $-X-R_{a1}, -CN$ もしくはハロゲン原子、

X : 単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-OC(=O)-$ もしくは $N(R_{a1})CO-$ 、

X_4 : カルボニル基、スルフィド基、スルフォニル基もしくは $-C(R_{b1})(R_{b2})-$ 、

R_{a1} : 炭素数1~10のアルキル基、アリール基もしくはアラルキル基、

Z_1 : 単結合もしくは CR_9 と共に形成された3価の脂環式炭化水素基、

Z_2 : 単結合もしくは $-O-$ 、

k, l : それぞれ0もしくは1、

m, n : それぞれ1もしくは2、

20 q : 1~8の整数、

r, s : それぞれ1もしくは2、但し $r+s=3$ 、

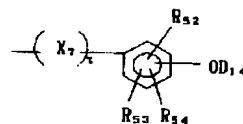
$D_1 \sim D_7$: それぞれ水素原子、ナフトキノンジアジド-4 (及び/又は5) -スルフォニル基を表す。

$R_{32} \sim R_{46}, R_{49}$: それぞれ水素原子、 $-CN$ 、 $-X-R_{a1}$ もしくはハロゲン原子、

R_{47} : 水素原子、メチル基、エチル基、炭素数1~2のハロアルキル基、もしくは R_c 、但し、 R_c は下記一般式 B_{21} で表される基である、

【化4】

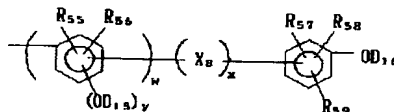
一般式 (B_{21})



R_{48} : 水素原子、メチル基、エチル基、炭素数1~2のハロアルキル基、もしくは R_d 、但し、 R_d は下記一般式 B_{22} で表される基である、

【化5】

一般式 (B_{22})



R_{50}, R_{51} : それぞれ水素原子、 $-CN$ 、 $-X-R_{a1}$ もしくはハロゲン原子、但し $R_{47} \neq R_c$ かつ $R_{48} \neq R_d$ の時はそれぞれ R_c を表す、

$X_4 \sim X_6$: 単結合、カルボニル基、スルフィド基、スルフォニル基、もしくは $-C(R_{b1})(R_{b2})-$ 、

50

X_7, X_8 : 単結合もしくは $-(CR_{60}R_{61})_n$ ($CH=CH$) $_n$ で表される基、

$R_{52} \sim R_{59}$: それぞれ水素原子、 $-CN$ 、 $-X-R_{41}$ もしくはハロゲン原子、

R_{60}, R_{61} : それぞれ水素原子、メチル基、エチル基もしくは炭素数1~2のハロアルキル基、

Z_3 : 炭素数1~6の4価のアルキル基残基、

$D_8 \sim D_{16}$: それぞれ水素原子、ナフトキノンジアジド-4 (及び/又は5) -スルフォニル基、

t : それぞれ0もしくは1~2の整数、

u, x : 0もしくは1~8の整数、

y, v, w : それぞれ0もしくは1、但し $R_{47} \neq R_c$ かつ $R_{50} \neq R_c$ かつ $R_{51} \neq R_c$ の時 $y=1, w=1$ であり、それ以外の時は $y=0$ である、

を表す。但し $D_8 \sim D_{16}$ については、一般式 (A1)、(A2)、(B1) もしくは (B2) で表される感電離放射線性化合物のそれぞれに於て、1分子中2個がナフトキノンジアジド-4 (及び/又は5) -スルフォニル基である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水不溶性アルカリ可溶性ノボラック樹脂、特定のキノンジアジド化合物の混合物及び水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物添加剤を含有する、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、 γ 線、シンクロトロン放射線等の放射線に感応するポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。更に詳しくは膜厚の変動によらず高い解像力が得られ、また現像残渣の発生が少なく、現像ラチチュードにも優れた微細加工用フォトレジスト組成物に関するものである。本発明によるポジ型フォトレジストは、半導体ウエハー、又はガラス、セラミックス、金属等の基板上にスピン塗布法、ローラー塗布法又はその他の塗布法で0.5~3 μ m程度の厚みに塗布される。その後、加熱、乾燥し、露光マスクを介して回路パターン等を紫外線照射などにより焼き付け、必要により露光後ベークを施してから現像してポジ画像が得られる。更にこのポジ画像をマスクとしてエッチングする事により基板にパターン状の加工を施すことができる。代表的な応用分野はICなどの半導体製造工程、液晶、サーマルヘッドなどの回路基板の製造、磁気バブルメモリー素子製造、更にその他のフォトファブリケーション工程である。

【0002】

【従来の技術】従来IC等の半導体デバイス製造や磁気バブルメモリー素子製造等のフォトファブリケーション工程において、感電離放射線性樹脂組成物が用いられてきた。その中でも特に解像力の高いポジ型フォトレジスト組成物が用いられている。ポジ型フォトレジスト組成物としては、一般にノボラック等のアルカリ可溶性樹脂結合剤と、感光物としてのナフトキノンジアジド化合物

とを含む組成物が用いられている。例えば、「ノボラック型フェノール樹脂/ナフトキノンジアジド置換化合物」としてUSP-3,666,473号、同4,115,128号及び同4,173,470号等に、また最も典型的な組成物として「クレゾール-ホルムアルデヒドより成るノボラック樹脂/トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル」の例がトンプソン「イントロダクション・トゥ・マイクロリソグラフィ」(L.F.Thompson「Introduction to Microlithography」)(ACS出版、No.219号、P112~121)に記載されている。

【0003】結合剤としてのノボラック樹脂は、膨潤することなくアルカリ水溶液に溶解可能であり、また生成した画像をエッチングのマスクとして使用する際に、特にプラズマエッチングに対して高い耐性を与えるが故に本用途に特に有用である。また、感光物に用いるナフトキノンジアジド化合物は、それ自身ノボラック樹脂のアルカリ溶解性を低下せしめる溶解阻止剤として作用するが、光照射を受けて分解するとアルカリ可溶性物質を生じてむしろノボラック樹脂のアルカリ溶解度を高める働きをする点で特異であり、この光に対する大きな性質変化の故にポジ型フォトレジストの感光物として特に有用である。これまで、かかる観点からノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光物を含有する数多くのポジ型フォトレジストが開発、実用化されてきた。特に高解像力化に向けてのレジスト材料の進歩にはめざましいものがあり、サブミクロンまでの線幅加工においては十分な成果を収めてきた。

【0004】従来、解像力を高め、パターン形状の良い画像再現を得るには高いコントラスト(γ 値)を有するレジストの利用が有利とされ、このような目的に合うレジスト組成物の技術開発が行われてきた。かかる技術を開示する特許、報告はきわめて多数に上り、特にポジ型フォトレジストの主要成分であるノボラック樹脂の技術に関して、そのモノマー組成、分子量分布、合成の方法などに関して多くの特許出願がなされており、一定の成果をおさめてきた。

【0005】ノボラック樹脂に、ある特有の分子量分布を持たせることによってレジストの特性を改良する試みは公知である。例えば、特開平1-105243号には分子量が500から5000の範囲が30%以下になるような分布を持たせたノボラック樹脂が好ましいと記載されている。また、特開昭62-227144号、及び同63-2044号には分子量分布に於ける特定分子量領域の比率に好ましい範囲があることが示されている。更に、同60-97347号、及び同60-189739号には低分子量成分を分別除去したノボラック樹脂が、また特に同60-45238号には、本発明に用いるような分散度が3以下の樹脂を用いることが記述され

ている。

【0006】もう一つの主要成分である感光物についても、高コントラスト化に有効とされる多くの構造が開示されてきている。これらの知識を利用してポジ型フォトリソレジストを設計すれば、光の波長と同程度の寸法のパターンを解像できる超高解像力レジストを開発することも可能となってきた。

【0007】しかし、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造においては、 $0.5\mu\text{m}$ あるいはそれ以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきている。かかる用途においては、特に安定して高い解像力が得られ、常に一定の加工線幅を確保する上で広い現像ラチチュードを有するフォトリソレジストが要求されている。また、回路の加工欠陥を防止するために現像後のレジストパターンにレジスト残査が発生しないことが求められる。

【0008】また、芳香族水酸基を有する低分子化合物は通常溶解促進剤として、感度の向上などの目的で用いられるもので、レジスト組成物への添加については多数の例が開示されている。しかし、かかる化合物を添加すると未露光部の膜べりが増加するのが普通であり、結果としてレジストの形状を悪化させる。また、現像速度を増加させるが故に、現像ラチチュードも低下するのが一般的である。従って、これらの現象を最小限に抑えるようにして好ましい化合物の構造選択が行われてきた。

【0009】レジスト組成物に特定の化合物を配合することによりレジストの感度や現像性を改善することも試みられている。例えば、特開昭61-141441にはトリヒドロキシベンゾフェノンを含むポジ型フォトリソレジスト組成物が開示されている。このトリヒドロキシベンゾフェノンを含むポジ型フォトリソレジストでは感度及び現像性が改善されるが、トリヒドロキシベンゾフェノンの添加により耐熱性が悪化し、未露光部の膜べりが増加するという問題があった。

【0010】従って、現像ラチチュードの広いしかも高感度で解像力が良く、耐熱性の高いレジストを開発することが望まれていた。

【0011】また、特に $0.5\mu\text{m}$ 以下のような超微細パターンの形成に於いては、例えばある塗布膜厚で一定の解像力が得られたとしても、塗布膜厚を僅かに変えただけで得られる解像力が劣化してしまう現象（以降、「膜厚依存性」と呼ぶ）があることが判った。驚くべきことに膜厚が僅かに百分の数 μ 変化するだけで解像力が大きく変化し、しかも現在市販されている代表的なポジ型フォトリソレジストのいずれをとっても多かれ少なかれこのような傾向があることが判明した。具体的には露光前のレジスト膜の厚みが所定膜厚に対して、 $\lambda/4n$ （ λ は露光波長、 n はその波長に於けるレジスト膜の屈折率）の範囲で変化すると、これに対応して得られる解像力が変動するのである。

【0012】特に、高解像力と矩形の断面形状のパターンが得られるようにレジストのコントラストを高めようとすると、この膜厚依存性が大きくなる場合が多いことが判った。実際に半導体基板を加工する際には、基板面にある凹凸や、塗布膜厚のむらによって場所毎に微妙に異なる膜厚で塗布されたレジスト膜を使ってパターンを形成することになる。従って、ポジ型フォトリソレジストを使ってその解像の限界に近い微細加工を実施する上では、この膜厚依存性が一つの障害となる。この膜厚依存性の問題は、例えばSPIE Proceedings 第1925巻626頁（1993年）に於いてその存在が指摘されており、これがレジスト膜内の光の多重反射効果によって引き起こされるものであり、レジスト表面の難溶化現象とも相関することが述べられている。

【0013】然るに、この膜厚依存性を低減させ膜厚によらず高い解像力を得るには、レジスト材料の組成をどのように設計すれば良いのかこれまで全く知られていなかった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の第1の目的は、高解像力かつ上記膜厚依存性の小さな超微細加工用ポジ型フォトリソレジストを提供することにある。なお本発明で言う膜厚依存性とは、露光前のレジスト膜厚が $\lambda/4n$ の範囲で変化した時に、得られる解像力が変動することを意味するものとする。

【0015】また本発明の他の目的は、現像ラチチュードが広く、現像残渣が発生しにくいポジ型フォトリソレジストを提供することにある。ここで現像ラチチュードとは、現像して得られるレジスト線幅または感度の現像時間依存性、あるいは温度依存性で表すことが出来る。また、現像残渣とは走査型電子顕微鏡等で観察できる、現像後の微細パターンの間に残る微量のレジスト不溶解物を指す。

【0016】

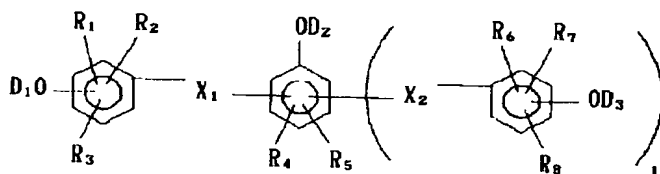
【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し、鋭意検討した結果、水不溶性アルカリ可溶性樹脂と水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物及び感電離放射線性化合物を含む感電離放射線性樹脂組成物に於いて、該感電離放射線性化合物がフェノール性水酸基を3個有する水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物のナフトキノンジアジドスルホン酸ジエステル化合物（A）とフェノール性水酸基を4個有する水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物のナフトキノンジアジドスルホン酸ジエステル化合物（B）との混合物が感電離放射線性化合物の30%以上であることを特徴とする感電離放射線性樹脂組成物を用いることにより、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明をなすに至った。

【0017】ここで、本発明の構成要件の一部をなす公知技術と、本発明との関係について説明しておく。本発明に用いる感電離放射線性化合物（A）または（B）の

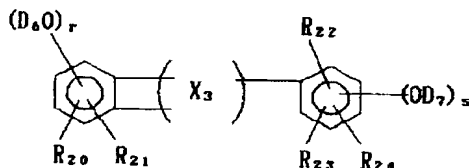
骨格化合物の一部は例えばUSP-517898.6、特開平2-296249、特開平2-296248等に記載されている。しかしながら記載されている感光性化合物は実質的にフェノール性水酸基のナフトキノンジアジドスルホン酸完全エステルを主成分としている。これら水を不溶性アルカリ可溶性樹脂と水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物との組成物として用いたポジ型フォトリソに於ては、現像残渣が発生しやすく現像ラチチュードは狭く、また膜厚依存性が大きいと言う問題があった。

【0018】然るに、本発明の効果は水不溶性アルカリ可溶性樹脂と水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物及び感電離放射線性化合物を含有する感電離放射線性樹脂組成物に於て、該感電離放射線性化合物がフェノール性水酸基を3個有する特定の水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物のナフトキノンジアジドスルホン酸ジエステル化合物(A)とフェノール性水酸基を4個有する特定の水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物のナフトキノンジアジドスルホン酸ジエステル化合物(B)との混合*

一般式(A₁)



一般式(A₂)



【0022】ここでR₁~R₈、R₂₀~R₂₄は、それぞれ水素原子、-CN、-X-R_{a1}もしくはハロゲン原子を表すが、大きなアルキル基を含有する基の場合、膜厚依存性及び現像残渣が悪化する傾向があるため、それぞれ水素原子、低級アルキル基もしくは低級アルコキシ基が好ましい。特に水素原子、メチル基、エチル基もしくはメトキシ基が好ましい。

*物が総感電離放射線性化合物の30%以上である場合にのみ発揮される特異な効果である。

【0019】即ち、かかる感電離放射線性化合物の混合物を本発明に規定する水不溶性アルカリ可溶性樹脂と水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物を組み合わせると、期待通り感電離放射線性化合物のアルカリ溶解阻止作用とその光分解物のアルカリ溶解促進作用の適正なバランスによりレジストの解像力を向上させる一方、全く意外なことにいずれの単独で得られるよりも広い現像ラチチュードと良好な膜厚依存性を与えるのである。以下に本発明の態様を詳細に説明する。

【0020】本発明で使用する感電離放射線性化合物(A)はフェノール性水酸基を3個有する水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物のナフトキノンジアジドスルホン酸ジエステル化合物であって、好ましくは一般式(A1)または一般式(A2)で表されるナフトキノンジアジドスルホン酸ジエステル化合物が好ましい。

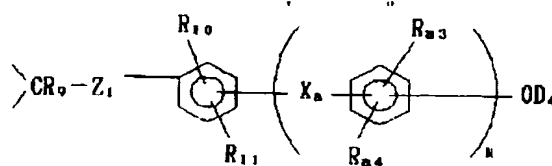
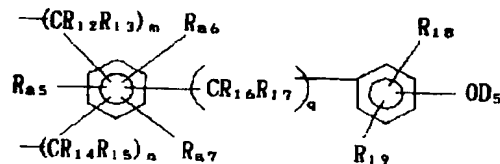
【0021】

【化6】

【0023】X₁~X₂は単結合、カルボニル基、スルフィド基、スルフォニル基もしくは-C(R_{b1})(R_{b2})-を表す。但し1=0の時はX₁は下記一般式A₁₁またはA₁₂で表される基を表す。

【0024】

【化7】

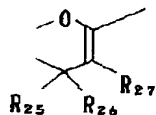
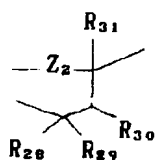
一般式 (A₁₁)一般式 (A₁₂)

【0025】X₁、X₂及びX₃は感電離放射線性化合物 (A) の塗布溶剤溶解性、コスト、工業的な製造のし易さ等からスルフィド基、スルホン基、もしくは-C (R_{b1}) (R_{b2}) -で表される基、またはl=0の時はX₁は一般式A₁₁もしくはA₁₂で表される基が好ましい。

【0026】X₃は下記一般式A₂₁またはA₂₂で表される基を表すが、

【0027】

【化8】

一般式 (A₂₁)一般式 (A₂₂)

【0028】中でも一般式A₂₂で表されるものが好ましい。

【0029】R₉、R₁₂～R₁₇、R₂₅～R₃₁、R_{b1}、R_{b2}は、それぞれ水素原子、メチル基、エチル基もしくは炭素数1～2のハロアルキル基を表すが、膜厚依存性及び現像残渣の性能から水素原子またはメチル基が好まし

い。R_{b1}とR_{b2}、R₂₅とR₂₆、R₂₈とR₂₉、R₃₀とR₃₁はそれぞれ一緒に結合して脂環式炭化水素残基を形成してもよい。

【0030】R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₈、R₁₉はそれぞれ水素原子、-X-R_{a1}、-CNもしくはハロゲン原子を表すが、同様の観点からそれぞれ水素原子、低級アルキル基もしくは低級アルコキシ基が好ましい。特に水素原子、メチル基、エチル基もしくはメトキシ基が好ましい。

【0031】Z₁は単結合、またはCR₉と共に形成された3価の脂環式炭化水素基を表すが、より好ましくは単結合である。

【0032】Z₂は-O-が好ましく、k、lはそれぞれ1が、m、n、qはそれぞれ1が好ましい。

【0033】r、sはそれぞれ1もしくは2を表す。但しr+s=3である。

【0034】D₁～D₇はそれぞれ水素原子またはナフトキノンジアジド-4 (及び/又は5) -スルフォニル基を表す。

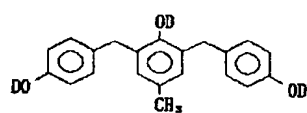
【0035】これらの中でも感電離放射線性化合物 (A) は一般式 (A1) で表される感電離放射線性化合物が好ましく、特にl=1のものが好ましい。

【0036】本発明に有用な感電離放射線性化合物 (A) の具体例を以下に示すが、本発明に使用できる化合物はこれらに限定されるものではない。Dはそれぞれ水素原子又はナフトキノンジアジド-4 (及び/又は5) -スルフォニル基を表す。

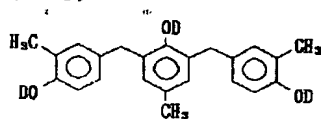
【0037】

【化9】

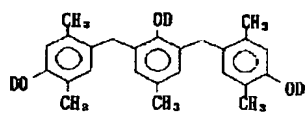
13
[A-1]



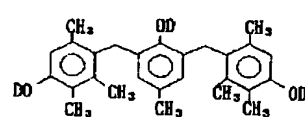
[A-2]



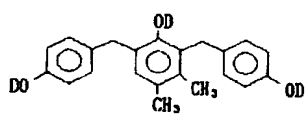
[A-3]



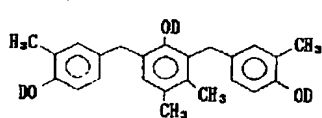
[A-4]



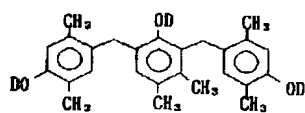
[A-5]



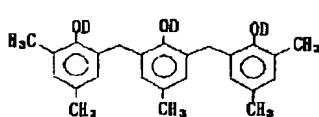
[A-6]



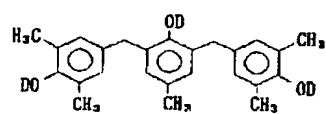
[A-7]



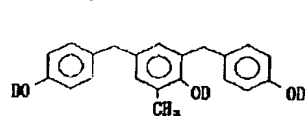
[A-8]



[A-9]



[A-10]

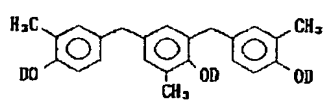


[0038]

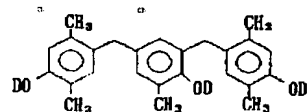
[化10]

15

(A-11)

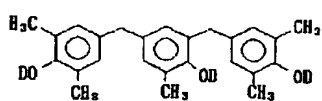


(A-12)

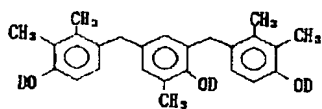


16

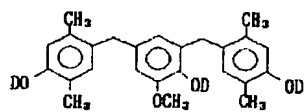
(A-13)



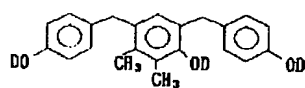
(A-14)



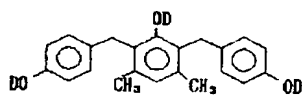
(A-15)



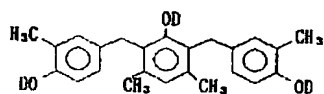
(A-16)



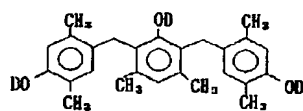
(A-17)



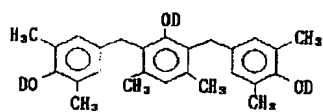
(A-18)



(A-19)

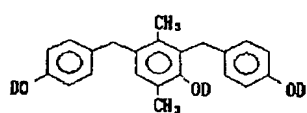


(A-20)

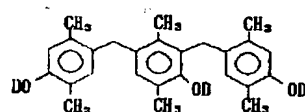


[0039]

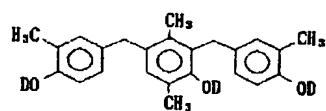
[化11]

17
(A-21)

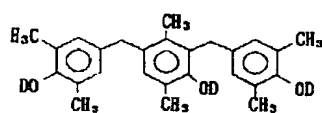
(A-22)



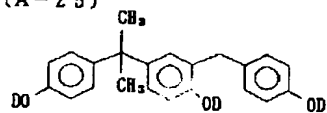
(A-23)



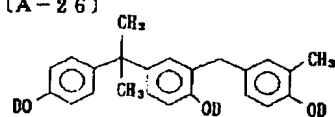
(A-24)



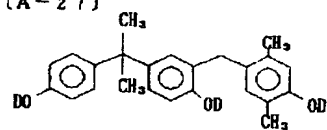
(A-25)



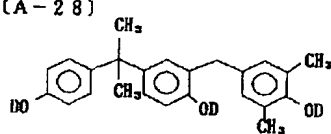
(A-26)



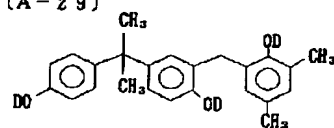
(A-27)



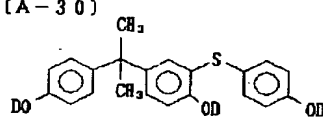
(A-28)



(A-29)

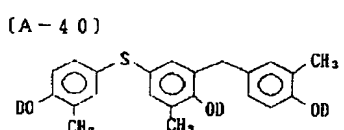
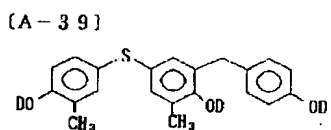
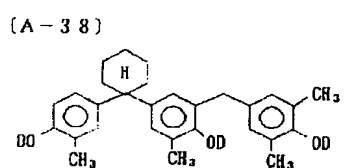
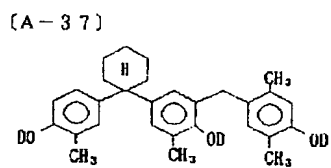
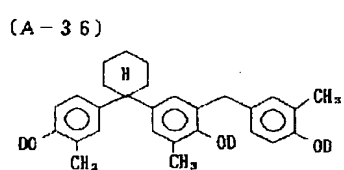
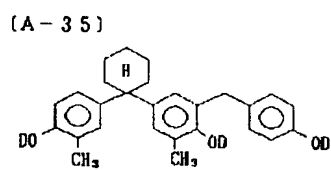
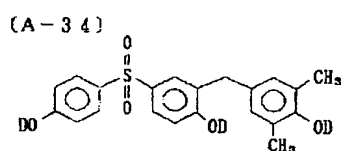
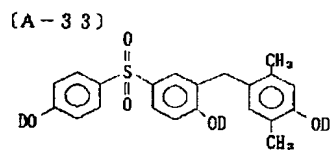
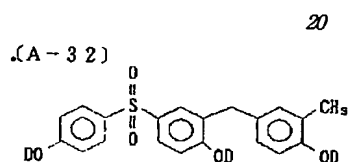
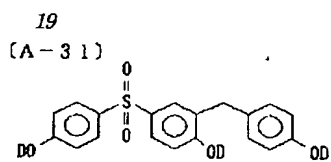


(A-30)



[0040]

[化12]

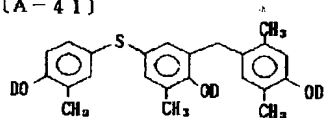


【0041】

【化13】

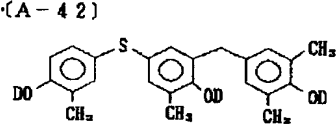
21

(A-41)

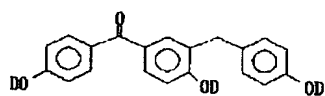


22

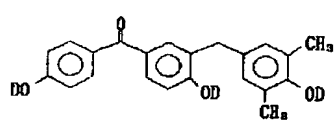
(A-42)



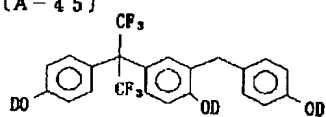
(A-43)



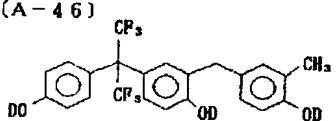
(A-44)



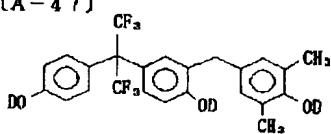
(A-45)



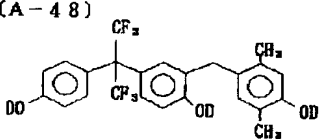
(A-46)



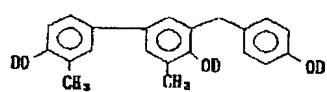
(A-47)



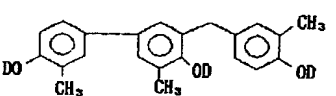
(A-48)



(A-49)



(A-50)

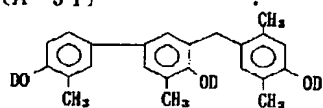


[0042]

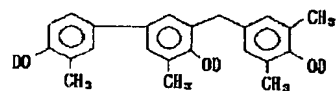
[化14]

23

(A-51)

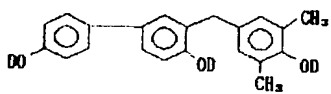


(A-52)

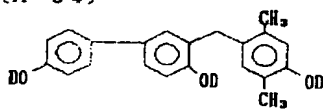


24

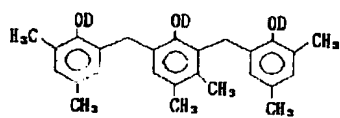
(A-53)



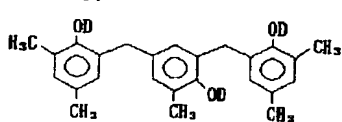
(A-54)



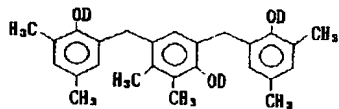
(A-55)



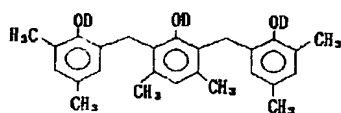
(A-56)



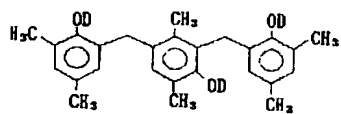
(A-57)



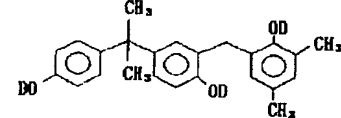
(A-58)



(A-59)

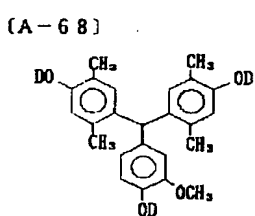
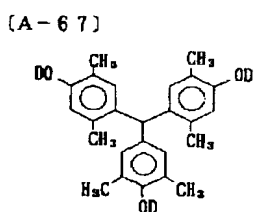
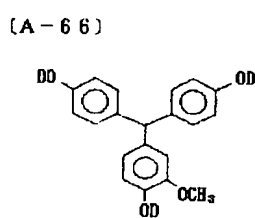
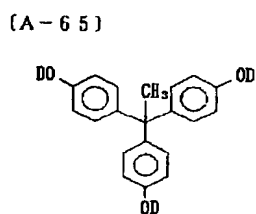
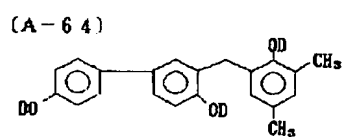
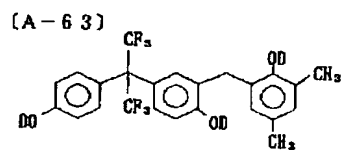
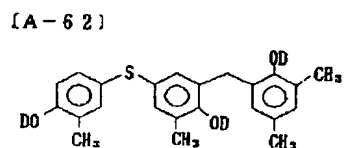
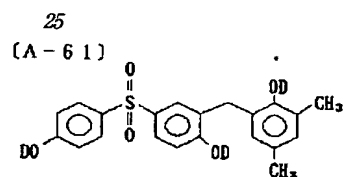


(A-60)



【0043】

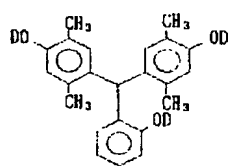
【化15】



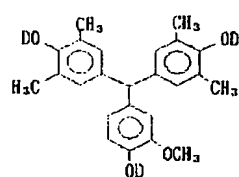
[0044]

[化16]

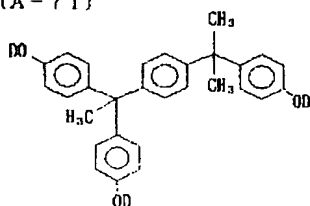
27
(A-69)



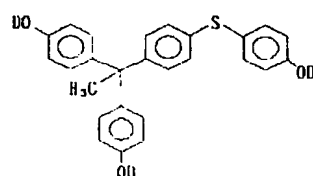
(A-70)



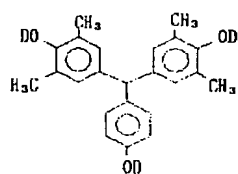
(A-71)



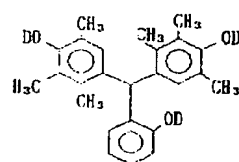
(A-72)



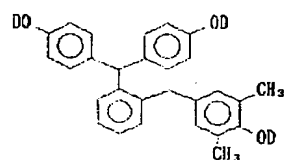
(A-73)



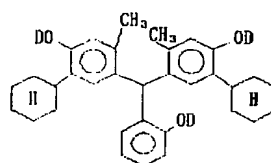
(A-74)



(A-75)



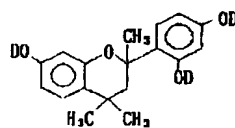
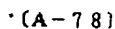
(A-76)



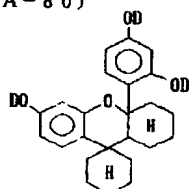
[0045]

[化17]

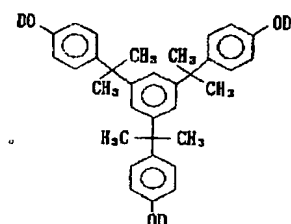
30



(A-80)



(A - 82)

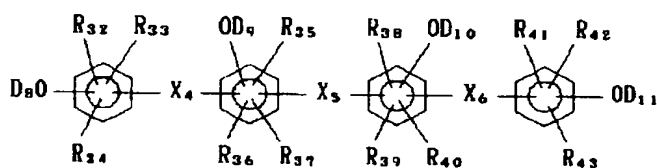


* (B 1) または一般式 (B 2) で表されるナフトキノンジアジドスルホン酸ジエステル化合物が好ましい。

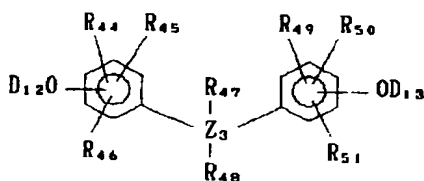
【0047】

【化18】

一般式 (B₁)



一般式 (B₂)



性及び現像残査が悪化する傾向があるため、それぞれ水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基もしくはクロル原子が好ましい。特に水素原子、メチル基、エチル

31

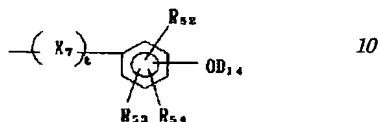
基もしくはメトキシ基が好ましい。

【0049】 R_{47} は水素原子、メチル基、エチル基、炭素数1～2のハロアルキル基もしくは R_c を表すが、中でも水素原子、メチル基もしくは R_c が好ましい。ここで R_c は下記一般式 B_{21} で表される基を表す。

【0050】

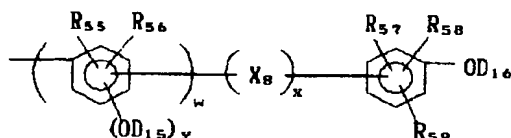
【化19】

一般式 (B_{21})



*

一般式 (B_{22})



【0053】 R_{50} 、 R_{51} はそれぞれ水素原子、 $-CN$ 、 $-X-R_{51}$ もしくはハロゲン原子を表す。これらのなかで水素原子、メチル基もしくはメトキシ基が好ましい。但し $R_{47} \neq R_c$ かつ $R_{48} \neq R_d$ の時は R_{50} 、 R_{51} はそれぞれ R_c を表す。

【0054】 $X_4 \sim X_6$ は単結合、カルボニル基、スルフィド基、スルフォニル基もしくは $-C(R_{61})(R_{62})-$ を表すが、感電離放射線性化合物(B)の塗布溶剤溶解性、コスト、工業的な製造のし易さ等から単結合、スルフィド基、スルフォニル基もしくは $-C(R_{61})(R_{62})-$ で表される基が好ましい。

【0055】 $R_{52} \sim R_{59}$ はそれぞれ水素原子、 $-CN$ 、 $-X-R_{51}$ もしくはハロゲン原子を表すが、水素原子、メチル基もしくはメトキシ基が好ましい。

【0056】 X_7 、 X_8 は単結合もしくは $-C(R_{60})(R_{61})$ 、 $(CH=CH)-$ で表される基を表す。 R_{60} 、 R_{61} はそれぞれ水素原子もしくはメチル基が好ましい。

【0057】 Z_3 は炭素数1～6の4価のアルキル基残基を表すが、好ましくは炭素原子である。

【0058】 $D_8 \sim D_{16}$ はそれぞれ水素原子またはナフトキノンジアジド-4（及び/又は5）-スルフォニル基を表す。

【0059】 t は0もしくは1が、 u 、 x は0もしくは1～4の整数が好ましい。

【0060】 y 、 v 、 w はそれぞれ0又は1である。但し $R_{47} \neq R_c$ かつ $R_{50} \neq R_c$ かつ $R_{51} \neq R_c$ の時 $y=1$ 、 $w=1$ であり、それ以外の時は $y=0$ である。

【0061】但し $D_1 \sim D_{16}$ のうち一般式(A1)、(A2)、(B1)もしくは(B2)で表される感電離放射線性化合物のそれぞれに於て、1分子中2個がナフ

32
*【0051】 R_{48} は水素原子、メチル基、エチル基、炭素数1～2のハロアルキル基もしくは R_d を表すが、中でも水素原子、メチル基もしくは R_d が好ましい。ここで R_d は下記一般式 B_{22} で表される基を表す。

【0052】

【化20】

30 トキノンジアジド-4（及び/又は5）-スルフォニル基である。

【0062】本発明で使用する感電離放射線性化合物は水不溶性アルカリ可溶性樹脂の溶解抑制作用や感電離放射線性組成物の現像残査、高解像力性能等の観点から、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル基が感電離放射線性化合物分子鎖の末端に位置するような感電離放射線性化合物が特に好ましい。

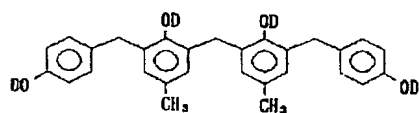
30 【0063】これらの中でも感電離放射線性化合物(B)は一般式(B1)で表される感電離放射線性化合物が好ましい。本発明に有用な感電離放射線性化合物(B)の具体例を以下に示すが、本発明に使用できる化合物はこれらに限定されるものではない。Dはそれぞれ水素原子またはナフトキノンジアジド-4（及び/又は5）-スルフォニル基を表す。

【0064】

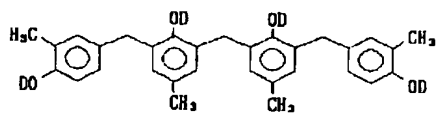
【化21】

33

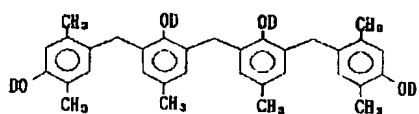
(B-1)



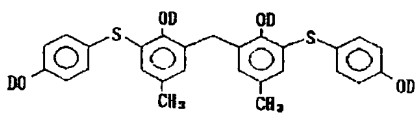
(B-2)



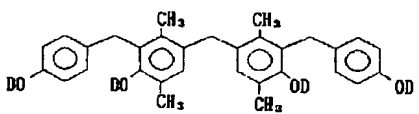
(B-3)



(B-4)



(B-5)

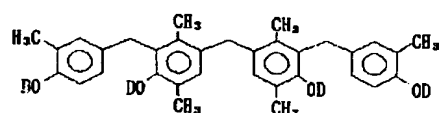


[0065]

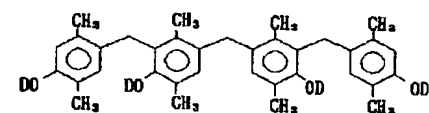
[化22]

34

(B-6)

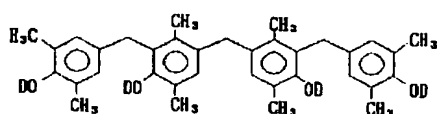


(B-7)



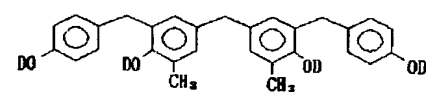
10

(B-8)

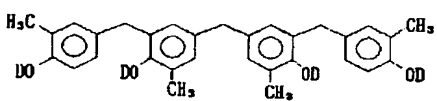


20

(B-9)



(B-10)



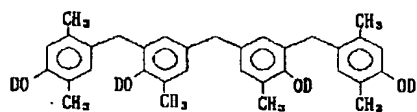
30

[0066]

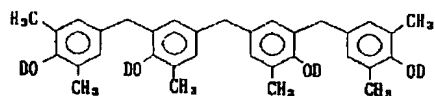
[化23]

35

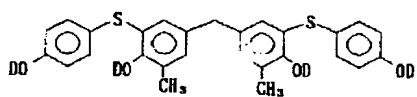
(B-11)



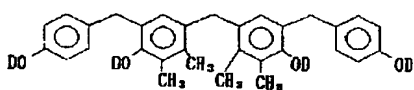
(B-12)



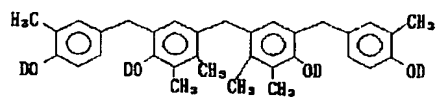
(B-13)



(B-14)



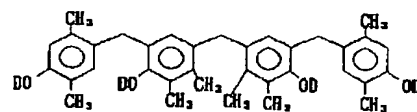
(B-15)



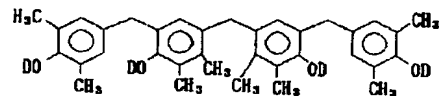
[0067]

[化24]

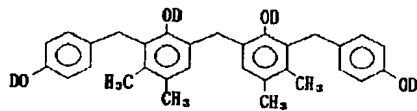
(B-16)



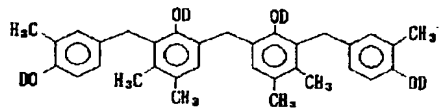
(B-17)



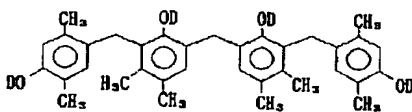
(B-18)



(B-19)



(B-20)



[0068]

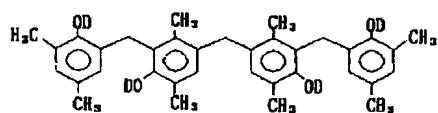
[化25]

(20)

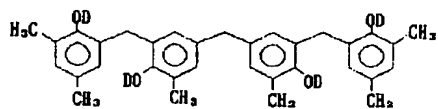
特開平 7-175213

37

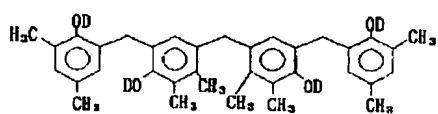
(B-21)



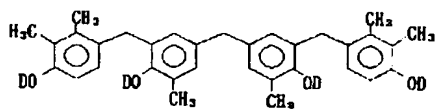
(B-22)



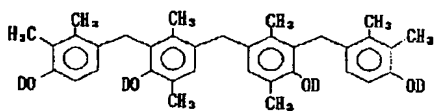
(B-23)



(B-24)



(B-25)

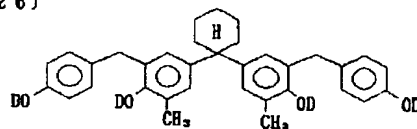


【0069】

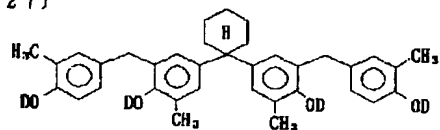
【化26】

38

(B-26)

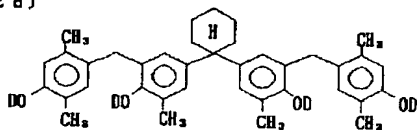


(B-27)

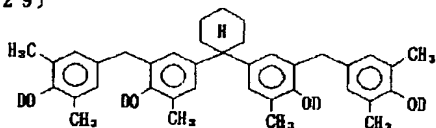


10

(B-28)

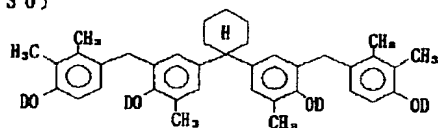


(B-29)



20

(B-30)



30

【0070】

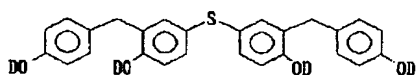
【化27】

(21)

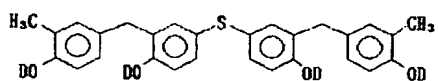
特開平 7-175213

39

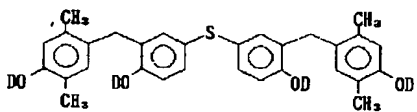
(B-31)



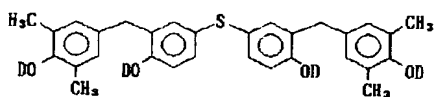
(B-32)



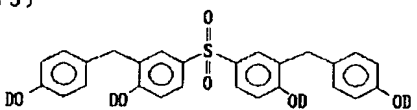
(B-33)



(B-34)



(B-35)

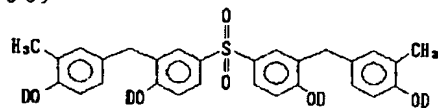


【0071】

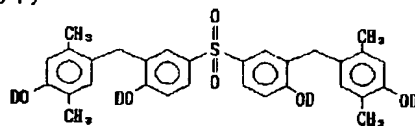
【化28】

10

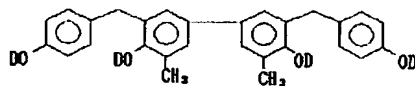
(B-36)



(B-37)

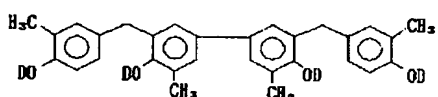


(B-38)

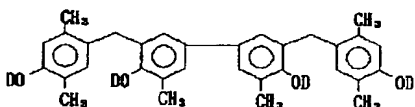


20

(B-39)



(B-40)



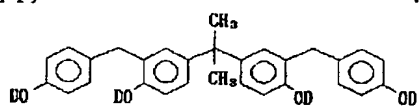
30

【0072】

【化29】

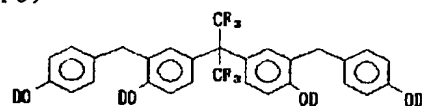
41

(B-41)

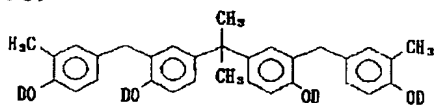


42

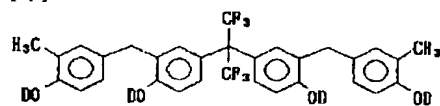
(B-46)



(B-42)

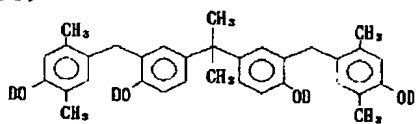


(B-47)

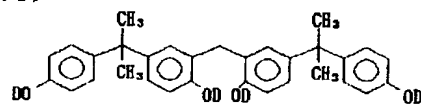


10

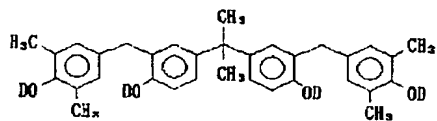
(B-43)



(B-48)

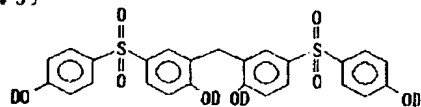


(B-44)

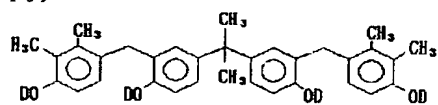


20

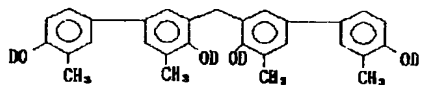
(B-49)



(B-45)



(B-50)



30

[0073]

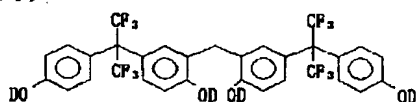
[化30]

[0074]

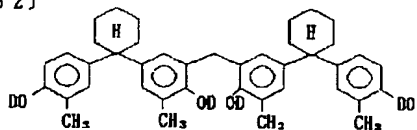
[化31]

43

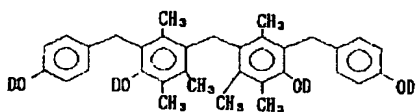
(B-51)



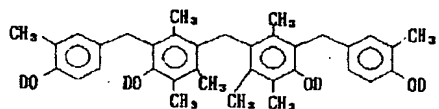
(B-52)



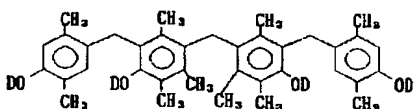
(B-53)



(B-54)



(B-55)

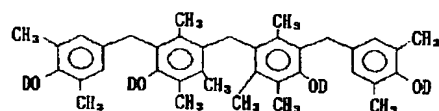


【0075】

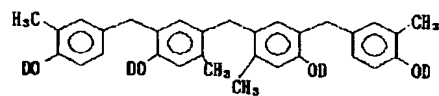
【化32】

44

(B-56)

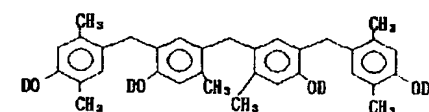


(B-57)



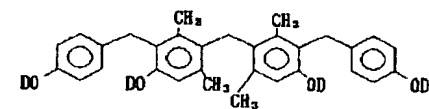
10

(B-58)

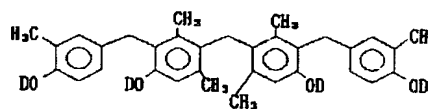


20

(B-59)



(B-60)



30

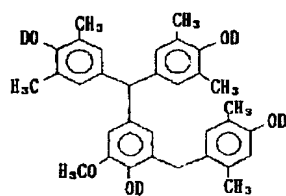
【0076】

【化33】

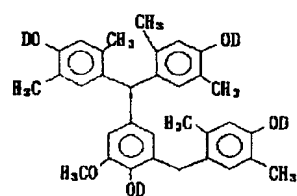
45

46

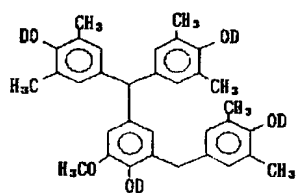
(B-61)



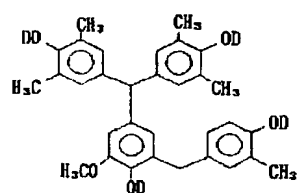
(B-62)



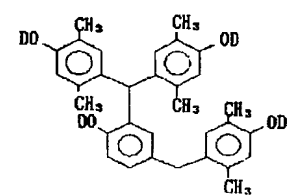
(B-63)



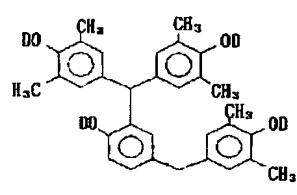
(B-64)



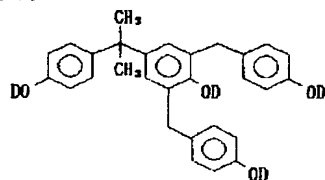
(B-65)



(B-66)



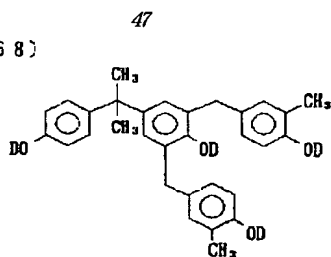
(B-67)



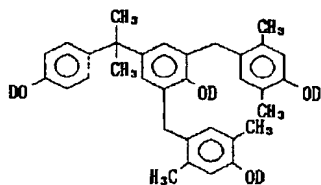
【0077】

【化34】

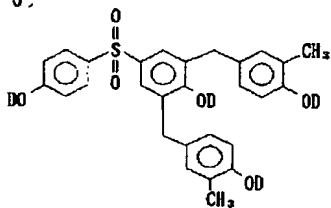
[B-68]



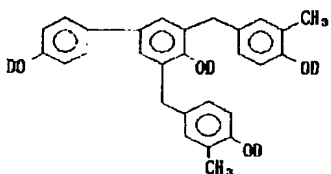
[B-69]



[B-70]



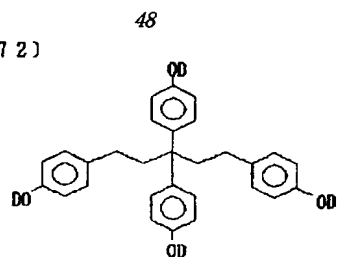
[B-71]



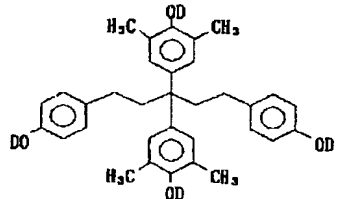
[0078]

[化35]

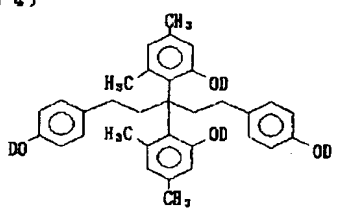
[B-72]



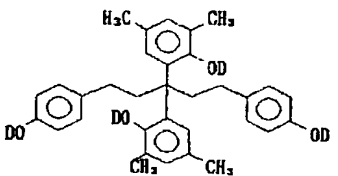
[B-73]



[B-74]



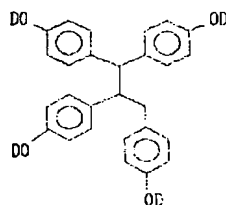
[B-75]



[0079]

[化36]

[B-76]



【0080】本発明で使用する感電離放射線性化合物の混合物に於ける感電離放射線性化合物(A)と感電離放射線性化合物(B)との比は、感電離放射線性化合物(A)が多すぎる場合には膜厚依存性や現像残渣等の性能が劣化する傾向があり、また感電離放射線性化合物(B)が多すぎる場合には現像時の膜減りや現像ラチエード、高解像力性能等が劣化する傾向があるため、0.02~2.0の範囲であり、好ましくは0.1~5.0の範囲である。特に好ましくは0.2~4.0の範囲である。

【0081】本発明で使用する感電離放射線性化合物(A)と感電離放射線性化合物(B)との混合物は、特定の水不溶性アルカリ可溶性樹脂と特定の水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物とを含有する組成物として用いるのが好ましい。

【0082】特定の水不溶性アルカリ可溶性樹脂としては重量平均分子量と数平均分子量の比が1.2～5である水不溶性アルカリ可溶性ノボラック樹脂が好ましい。重量平均分子量と数平均分子量の比が1.2未満の水不溶性アルカリ可溶性ノボラック樹脂は工業的に製造することが困難であり、またこの比が5を越えると現像ラチチュードが狭くなり、また現像残渣が多くなる傾向があて望ましくない。重量平均分子量と数平均分子量の比が小さい水不溶性アルカリ可溶性樹脂の合成については、例えば特開平4-122938等を参考にして当業者が製造可能である。

【0083】中でも、該水不溶性アルカリ可溶性樹脂がフェノール、クレゾール、キシレノール、トリメチルフェノールもしくはこれらの2種以上の混合物とアルデヒド化合物との縮合反応により合成された少なくとも1種のノボラック樹脂であって重量平均分子量と数平均分子量の比が1.2～5であり、かつ重量平均分子量が6000～25000であるもの、或いは、該水不溶性アルカリ可溶性樹脂がp-クレゾール、o-クレゾール、2,3-キシレノール、2,6-キシレノール、トリメチルフェノールの混合物とアルデヒド化合物との縮合反応により合成された少なくとも1種のノボラック樹脂であって重量平均分子量と数平均分子量の比が1.2～4.0であって、かつ重量平均分子量が1500～5000である水不溶性アルカリ可溶性ノボラック樹脂がより好ましい。

【0084】特定の水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物としては、一分子中の総炭素数が60以下であり、かつ1分子中に2～10個のフェノール性水酸基を有するような、水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物が好ましい。更には、該水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物は

フェノール性水酸基と芳香環との比が0.5～1.4であって、かつ1分子中の総炭素数が12～50であり、かつまた1分子中に2～10個のフェノール性水酸基を有する少なくとも1種の水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物であることが好ましい。かかる化合物のうち、水不溶性アルカリ可溶性樹脂に添加した際に、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度を増大させる化合物が特に望ましい。

【0085】該化合物の炭素数が60より大きいものでは本発明の効果が減少する。また12より小さいものでは耐熱性が低下するなどの新たな欠点が発生する。

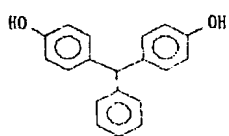
【0086】本発明の効果を発揮させるためには、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有することが必要であるが、これが10を越えると、現像ラチチュードの改良効果が失われる。また、フェノール性水酸基と芳香環との比が0.5未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。この比が1.4を越えると該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となって好ましくない。

【0087】この低分子化合物の好ましい添加量はアルカリ可溶性樹脂に対して2～50重量%であり、更に好ましくは10～40重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

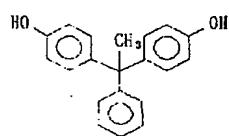
【0088】本発明で使用する芳香族水酸基を有する水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。本発明に有用な芳香族水酸基を有する低分子化合物の具体例を以下に示すが、本発明で利用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0089】

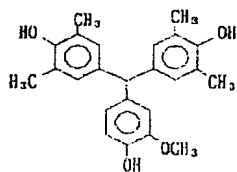
【化37】

51
(C-1)

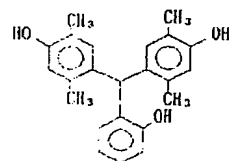
(C-2)



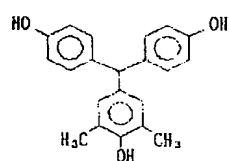
(C-3)



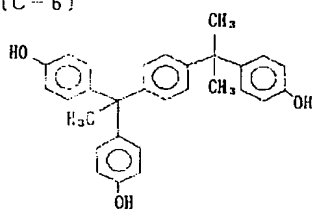
(C-4)



(C-5)



(C-6)

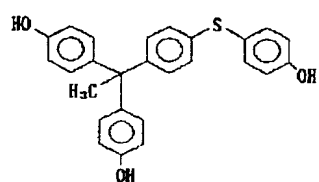


【0090】

【化38】

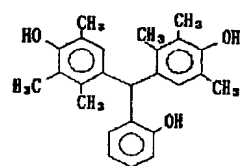
53

〔C-7〕

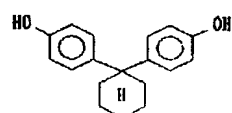


54

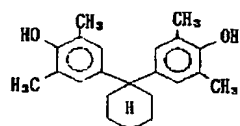
〔C-8〕



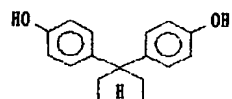
〔C-9〕



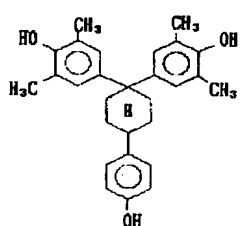
〔C-10〕



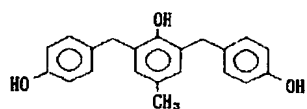
〔C-11〕



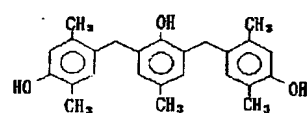
〔C-12〕



〔C-13〕



〔C-14〕

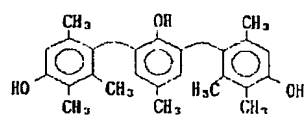


〔0091〕

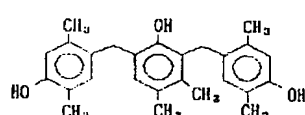
〔化39〕

55

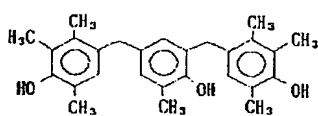
(C-15)



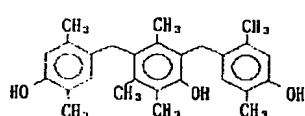
(C-16)



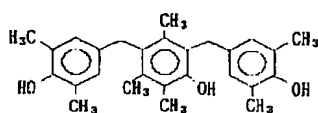
(C-17)



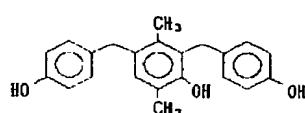
(C-18)



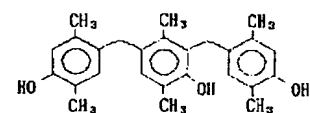
(C-19)



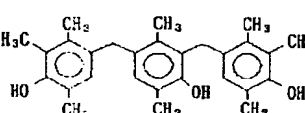
(C-20)



(C-21)



(C-22)

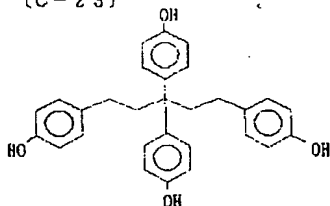


【0092】

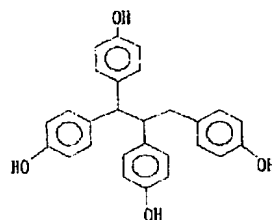
【化40】

57

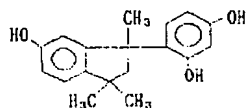
[C-23]



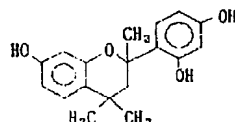
[C-24]



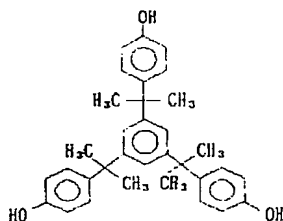
[C-25]



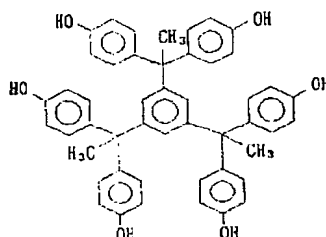
[C-26]



[C-27]



[C-28]



【0093】本発明に用いる水不溶性アルカリ可溶性樹脂としてはノボラック樹脂、ビニルフェノール樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、アセトン-レゾール樹脂、マレイミド共重合体、N-(ヒドロキシフェニル)マレイミド(共)重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、カルボキシル基、スルフォニル基、ラクトン基、もしくはホスホン酸基等を含有する重合体等を使用することが出来る。

【0094】本発明に用いることが出来る水不溶性アルカリ可溶性ノボラック樹脂は、酸性触媒の存在下、置換フェノール類を単独、またはそれらの複数種の混合物1モルに対してアルデヒド類0.6~1.2モルを縮合させることにより得られる。ここで用いる置換フェノール類としてはフェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,3,4-トリメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、2,4,5-トリメチルフェノール、メチレンビスフェノール、メチレンビスp-クレゾール、レゾルシン、カテコー

30 ル、2-メチルレゾルシン、4-メチルレゾルシン、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2,3-ジクロロフェノール、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、p-ブトキシフェノール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、2,3-ジエチルフェノール、2,5-ジエチルフェノール、p-イソプロピルフェノール、p-ターシャリーブチルフェノール、α-ナフトール、β-ナフトール、4-フェニルフェノールなどを単独、または複数の混合物として用いることが出来る。これらの中では、特にクレゾール、ジメチルフェノール、トリメチルフェノールなどのアルキルフェノールの複数混合物を用いるのが好ましい。また、これらのフェノール類のモノメチロール化体、ジメチロール化体を置換フェノール類として用いることもできる。

40 【0095】アルデヒド類としては、ホルマリンの他、パラフォルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、グリオキサール、クロロアセトアルデヒド、ジクロロアセトアルデヒド、プロモアセトアルデヒド、アクロレイン、メタクロレイン、クロトンアルデヒド、アクロレインジメチルアセタール、フルフラールなどを単独、または複数の

混合で用いることが出来る。酸性触媒としては塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸、もしくはp-トルエンスルホン酸等を使用することが出来る。本発明の水不溶性アルカリ可溶性樹脂はMw値で定義される平均分子量が1000~25000の範囲のものが好ましく、さらには2000~15000の範囲のものが特に好ましい。Mw値が大きすぎる場合には、広い現像ラチチュード等を得る本発明の効果は得られない。

【0096】本発明に用いられる感電離放射線性化合物には、感電離放射線性化合物(A)及び感電離放射線性化合物(B)の混合物に更に他の感電離放射線性化合物を混合して用いる事が出来る。他の感電離放射線性化合物としては感電離放射線性アルカリ溶解抑制剤化合物、感電離放射線性酸発生剤化合物等がある。感電離放射線性酸発生剤化合物を用いる場合には、更に酸不安定基含有アルカリ溶解抑制剤化合物を組み合わせて用いることが好ましい。

【0097】該感電離放射線性アルカリ溶解抑制剤化合物としては、例えばキノンジアジド化合物類、ジアゾケトン化合物類、アジド化合物類、オルトニトロベンジル化合物類、オルトニトロアリールスルホン化合物類もしくはポリオレフィンスルホン化合物類等がある。

【0098】キノンジアジド化合物類としては、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸あるいは1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸とポリヒドロキシ芳香族化合物とのエステルが用いられる。該ポリヒドロキシ芳香族化合物としては、例えば2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等のポリヒドロキシベンゾフェノン類、2, 3, 4-トリヒドロキシアセトフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシフェニルヘキシルケトン等のポリヒドロキシフェニルアルキルケトン類、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)プロパン-1等のビス(ポリ)ヒドロキシフェニルアルカン類、3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸プロピル、3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸フェニル等のポリヒドロキシ安息香酸エステル類、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン等のビス(ポリヒドロキシベンゾイル)アルカン又はビス(ポリヒドロキシベンゾイル)アリール類、エチレングリコールジ(3, 5-ジヒドロキシベンゾエート)等のアルキレ

ンジ(ポリヒドロキシベンゾエート)類、3, 5, 3', 5'-ビフェニルテトラール、2, 4, 2', 4'-ビフェニルテトラール、2, 4, 6, 3', 5'-ビフェニルペンタール、2, 4, 6, 2', 4', 6'-ビフェニルヘキサール等のポリヒドロキシビフェニル類、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタン、4, 4', 2'', 3'', 4''-ペンタヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタン、2, 3, 4, 2', 3', 4', 3'', 4''-オクタヒドロキシ-5, 5'-ジアセチルトリフェニルメタン等のポリヒドロキシトリフェニルメタン類、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビーインダン-5, 6, 5', 6'-テトラール、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビーインダン-5, 6, 7, 5', 6', 7'-ヘキサオール、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビーインダン-4, 5, 6, 4', 5', 6'-ヘキサオール、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビーインダン-4, 5, 6, 5', 6', 7'-ヘキサオール等のポリヒドロキスピロビーインダン類、3, 3-ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニル)フタリド、3, 3-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)フタリド、3', 4', 5', 6'-テトラヒドロキスピロ[フタリド-3, 9'-キサンテン]等のポリヒドロキシフタリド類、2-(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-3, 5, 7-トリヒドロキシベンゾピラン、2-(3, 4, 5-トリヒドロキシフェニル)-3, 5, 7-トリヒドロキシベンゾピラン、2-(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-3-(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾイルオキシ)-5, 7-ジヒドロキシベンゾピラン、2-(3, 4, 5-トリヒドロキシフェニル)-3-(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾイルオキシ)-5, 7-ジヒドロキシベンゾピランなどのポリヒドロキシベンゾピラン類、2, 4, 4-トリメチル-2-(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)-7-ヒドロキシクロマン、2, 4, 4-トリメチル-2-(2', 3', 4'-トリヒドロキシフェニル)-7, 8-ジヒドロキシクロマン、2, 4, 4-トリメチル-2-(2', 4', 6'-トリヒドロキシフェニル)-5, 7-ジヒドロキシクロマンなどのポリヒドロキシフェニルクロマン類、2, 6-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、2, 6-ビス(2, 4-ジヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、2, 6-ビス(5-クロロ-2, 4-ジヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、2, 6-ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、2, 6-ビス(2-アセチル-3, 4, 5-トリヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、2, 4, 6-トリス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンジル)フェノール、2, 6-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、2, 4, 6-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)-4-メチル

61

フェノール、4,6-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)ピロガロール、2,6-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、2,6-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)フロログルシノール等のヒドロキシベンジルフェノール類、あるいはケルセチン、ルチン等のフラボノ色素類等、更にはノボラックの低核体、またはその類似物を用いることができる。またアセトンピロガロール縮合樹脂やポリビニルフェノールのような芳香族水酸基を含有したポリマーをこれらの低分子化合物に代えて用いることもできる。更にノボラックの水酸基自身をキノジアジドで適量置換して感光物として、あるいはバインダーとしての機能も兼ねさせることも可能である。これらの中では特に芳香族水酸基を、同一芳香環上に2個以上有する部分を包含し、かつ全部で3個以上の水酸基を有する構造を持ったものが好ましい。

【0099】ジアゾケトン化合物類としては、例えば5-ジアゾメルドラム酸、2-ジアゾ-1-フェニルブタン-1,3-ジオン、1,3-ジフェニル-2-ジアゾプロパン-1,3-ジオン、2-ジアゾメチル・フェニルマロネート、2-ジアゾ-1-(3'-クロロスルホンルフェニル)-1-トリメチルシリルプロパン-1,3-ジオン、あるいは特開昭60-14235、同62-47296、同63-253938、同63-253940に記載のジアゾケトン化合物等がある。

【0100】アジド化合物類としては、例えば1-アジドピレン、p-アジドベンゾフェノン、4'-メトキシ-4-アジドジフェニルアミン、4-アジドベンザル-2'-メトキシアセトフェノン、4-アジド-4'-ニトロフェニルアゾベンゼン、1-(p-アジドフェニル)-1-シアノ-4-(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエン、4-アジドカルコン等のモノアジド化合物、4,4'-ジアジドベンゾフェノン、4,4'-ジアジドジフェニルメタン、4,4'-ジアジドスチルベン、4,4'-ジアジドカルコン、4,4'-ジアジドベンザルアセトン、4,4'-ジアジドジフェニルエーテル、4,4'-ジアジドジフェニルスルフィド、4,4'-ジアジドジフェニルスルホン、2,6-ジ(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ジ(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、1,8-ジアジドナフタレン、3-アジド-4'-(3'-アジドベンザルメチル)スチルベン、あるいは特公昭35-49295、同48-31841、同44-26047、同44-26048、同45-7328、同47-30204、同49-12283、同51-29932、同53-325、特開昭48-14316、同48-93623、同49-81103、同55-57538、同56-39538、同58-68036、同58-203438、同60-107644、同62-2249、同63-305347、U

62

SP2852379、同2940853、同3092494、GB892811、FR1511485、DE514057等に記載のアジド化合物等がある。

【0101】オルトニトロベンジル化合物類としては、例えばステアリン酸オルトニトロベンジルエステル、コレステリツク酸オルトニトロベンジルエステル、オルトニトロベンジルオキシトリフェニルシラン、5-メチル-2-ニトロベンジルトリフェニルシラン、ジ(5-クロル-2-ニトロベンジルオキシ)ジフェニルシラン、ポリ-オルトニトロベンジルメタクリレート、ポリ-オルトニトロベンジルアクリレート、ポリビニルアルコールのオルトニトロベンズアルデヒド・アセタール化物、あるいは特開昭48-47320、同60-198538、同61-138255、同62-153853、特公昭56-2696等に記載のオルトニトロベンジル化合物等がある。

【0102】オルトニトロアリールスルフェニルエステル化合物類としては、例えば2,4-ジニトロベンゼンスルフェニルコーレイト、オルトニトロベンゼンスルフェニルアダマンタンカルボキシレート、オルトニトロベンゼンスルフェニルトリス(トリメチルシリル)コーレイト、ポリ-2,4-ジニトロベンゼンスルフェニルメタクリレート、特開昭61-3141、同61-36741等に記載のオルトニトロアリールスルフェニルエステル化合物等がある。

【0103】ポリオレフィンスルホン化合物類としては、例えばポリブテン-1-スルホン、ポリヘキセン-1-スルホン、ポリシクロペンテンスルホン、ポリ-2-メチルペンテンスルホン、ポリオクテン-1-スルホン、ポリブテン-2-スルホン、特開昭62-27732、同63-218949等に記載のポリオレフィンスルホン化合物等がある。

【0104】テトラヒドロピラニルエーテル化合物類としては、例えば4,4'-イソプロピリデンジフェノール-ビス-2-テトラヒドロピラニルエーテル、4,4'-スルホンルジフェノール-ビス-テトラヒドロピラニルエーテル、フェノールホルムアルデヒド樹脂のポリ-テトラヒドロピラニルエーテル及びUSP3779778記載のテトラヒドロピラニルエーテル化合物等がある。

【0105】本発明の感電離放射線性化合物に於ける感電離放射線性化合物(A)と感電離放射線性化合物(B)との混合物の含有比率は、その混合物が該感電離放射線性化合物の30%以上であり、好ましくは40%以上である。特に好ましくは50%以上である。この比率が30%以下では膜厚依存性が悪化し、また現像残渣が多くなる傾向がある。本発明における感電離放射線性化合物と水不溶性アルカリ可溶性樹脂の使用比率は、樹脂100重量部に対して感電離放射線性化合物5~100重量部、好ましくは20~80重量部である。この使

用比率が5重量部未満では残膜率が著しく低下し、また100重量部を越えると感度及び溶剤への溶解性が低下する。また、感電離放射線性酸発生剤化合物を用いる場合は、酸不安定基含有アルカリ溶解抑制剤化合物100重量部に対し、感電離放射線性酸発生剤化合物を0.1～200重量部、好ましくは1～60重量部の範囲で使用する。この比率が0.1重量部未満では、感度が著しく低下する。

【0106】本発明には更に現像液への溶解促進のために、ポリヒドロキシ化合物を含有させることができる。好ましいポリヒドロキシ化合物としては、前記のキノンジアジド化合物類のエステル残基であるポリヒドロキシ芳香族化合物が挙げられる。代表的なものとしては、フェノール類、レゾルシン、フロログルシン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、ペンタヒドロキシベンゾフェノン、ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、ポリヒドロキシトリフェニルメタン類、ポリヒドロキシルビロピインダン類、ヒドロキシベンジルフェノール類、アセトン-ビロガロール縮合樹脂、フロログルシドなどが含まれる。

【0107】本発明の感電離放射線性化合物、水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物及び水不溶性アルカリ可溶性樹脂を溶解させる溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のアルコールエーテル類、n-ブチルアルコール、i-so-ブチルアルコール、n-ブチルアルコール、シクロヘキシルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、メチルメトキシプロピオネート、ギ酸プロピル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、メトキシエチルプロピオネート、メトキシメチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネート、ビルビン酸エチルなどのエステル類、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のプロピレングリコール類、1,1,2-トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の高極性溶剤を例示することができる。これら溶剤は単独で、あるいは複数の溶剤を混合して使用することもできる。

【0108】本発明の感電離放射線性樹脂組成物には、必要に応じ染料、可塑剤、接着助剤保存安定剤、増感剤、ストリエーション防止剤及び界面活性剤等の相溶性のある添加剤を配合することができる。その具体例を挙げるならば、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、クルクミン、チヌビン、チアゾリルアゾフェノール等の染料、ステアリン酸、アセタール樹脂、フェノキシ樹脂、アルキッド樹脂等の可塑剤、ヘキサメチルジシラザン、クロロメチルシラン等の接着助剤及びポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、エフトップEF301、EF303、EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、F173（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、アクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリマーNo.75、No.95（共栄社油脂化学工業（株）製）等の界面活性剤がある。これらの界面活性剤の配合量は本発明の組成物中の水不溶性アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。特に染料に於いては、分子内に芳香族水酸基、カルボン酸基などのアルカリ可溶基を含む染料、例えばクルクミン等が特に有利に使用されるが、かかる化合物を添加する場合には、本発明の低分子溶解促進剤の量をこれに合わせて調節し、最適な性能を得ることが望ましい。

【0109】上記感電離放射線性樹脂組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。本発明の感電離放射線性樹脂組成物は、通常電離放射線を照射していない部分が画像として形成されるいわゆるポジ型のパターン画像が得られる。しかし、特開昭63-316429等に開示されているようなアミン雰囲気中加熱処理をする方法、あるいは特開昭62-35350、EP263434A等に記載の2,6-ジ-tert-ブチルピリジン、ベンズイミダゾール、ピリジン、キノリン、アクリジン、ルチジン、1-メチ

ルベンズイミダゾール、メラミンホルムアルデヒドアルキルエーテル等の化合物を本発明の樹脂組成物に配合すること等により、いわゆる像反転を行いネガパターンを有効に得ることも可能である。

【0110】本発明の感電離放射線性樹脂組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリンヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にアルコール類、界面活性剤、芳香族硫酸基含有化合物などを適量添加して使用することもできる。中では、特にテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを用いることが最も好ましい。以下に本発明をその実施例をもって説明するが、無論本発明の態様はこれらの実施例にのみ限定されるべきものではない。

【0111】

【実施例】

合成例1 感光物[A-2A]の合成

攪拌機、還流冷却管、温度計取り付け付けた3つ口フラスコに2, 6-ビス(ヒドロキシメチル)-*p*-クレゾール50.5gと*o*-クレゾール194.7gとをメタノール200mlに溶解し、36%塩酸9.1gを添加した。その後加熱還流下7時間反応させた。反応混合物を水4lに投入し、析出物を水洗した後、更にヘキサン/ジクロルメタン(2/1)中で攪拌し、未反応原料を除去した。エタノール/水にて再結晶させることにより白色固体54gを得た。NMRにより、これが2, 6-ビス(3'-メチル-4'-ヒドロキシベンジル)-*p*-クレゾールであることを確認した。攪拌機、還流冷却管、温度計、滴下装置を取り付けた4つ口フラスコに得られた2, 6-ビス(3'-メチル-4'-ヒドロキシベンジル)-*p*-クレゾール8.71gと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロリド13.43gとアセトン200ml、蒸留水10mLを仕込み溶解させた。これにトリエチルアミン5.27gのアセトン25ml溶液を室温下35分間かけて滴下し、その後更に3時間反応させた。反応混合物に酢酸3.14gを添加した後、蒸留水3lに投入した。析出した黄色沈殿物を濾別し、水洗、乾燥を行い感光物[A-2A]19.7gを得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、ジエステル体は59%、トリエステル体は24%であった。

【0112】合成例2 感光物[A-2B]の合成

2, 6-ビス(3'-メチル-4'-ヒドロキシベンジル)-*p*-クレゾール8.71gの代わりに2, 6-ビス(3'-メチル-4'-ヒドロキシベンジル)-*p*-クレゾール5.81gを用いた以外は合成例1と同様にして感光物[A-2B]17.1gを得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、ジエステル体は20%、トリエステル体は75%であった。

【0113】合成例3 感光物[A-3A]の合成

攪拌機、還流冷却管、温度計取り付け付けた3つ口フラスコに2, 6-ビス(ヒドロキシメチル)-*p*-クレゾール40.4gと2, 5-キシレノール176gとをメタノール170mlに溶解し、36%塩酸7.3gを添加した。その後加熱還流下12時間反応させた。反応混合物を水3.5lに投入し、析出物を水洗した後、更にヘキサン/ジクロルメタン(2/1)中で攪拌し、未反応原料を除去した。エタノール/水にて再結晶させることにより白色固体41gを得た。NMRにより、これが2, 6-ビス(2', 5'-ジメチル-4'-ヒドロキシベンジル)-*p*-クレゾールであることを確認した。攪拌機、還流冷却管、温度計、滴下装置を取り付けた4つ口フラスコに得られた2, 6-ビス(2', 5'-ジメチル-4'-ヒドロキシベンジル)-*p*-クレゾール7.34gと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロリド10.48gとアセトン160ml、蒸留水10mLを仕込み溶解させた。これにトリエチルアミン4.11gのアセトン20ml溶液を室温下30分間かけて滴下し、その後更に5時間反応させた。反応混合物に酢酸2.45gを添加した後、蒸留水2.5lに投入した。析出した黄色沈殿物を濾別し、水洗、乾燥を行い感光物[A-3A]15.5gを得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、ジエステル体は61%、トリエステル体は35%であった。

【0114】合成例4 感光物[A-3B]の合成

2, 6-ビス(2', 5'-ジメチル-4'-ヒドロキシベンジル)-*p*-クレゾール7.34gの代わりに2, 6-ビス(2', 5'-ジメチル-4'-ヒドロキシベンジル)-*p*-クレゾール4.91gを用いた以外は合成例3と同様にして感光物[A-3B]13.2gを得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、ジエステル体は18%、トリエステル体は77%であった。

【0115】合成例5 感光物[A-71A]の合成

攪拌機、還流冷却管、温度計、滴下装置、ガス導入管を取り付けたフラスコに116gのフェノール、メチルメルカプタンナトリウム塩の16%水溶液2.5gを入れ、40℃で攪拌しながら塩化水素ガスを導入して飽和させた。引き続き40℃で塩化水素ガスを導入しながら19gの*p*-イソプロピルアセトフェノンと19gのフェノールの混合物を2時間かけて滴下した。更に少し

ずつ塩化水素ガスを導入しながら40℃で6時間反応させた。室温に降温して一晩静置した後、700gのトルエンと360gの3%炭酸水素ナトリウム水溶液を加え80℃で30分間激しく攪拌した。室温にまで降温して生成沈澱した結晶を濾取しトルエンと蒸留水で洗浄した。メチルイソブチルケトン-トルエン混合溶媒に加熱溶解し蒸留水で洗浄してから冷却、結晶を濾取、乾燥して融点221-224℃の白色結晶41gを得た。質量分析の結果 $M^+ = 424$ であった。攪拌機、還流冷却管、温度計、滴下装置を取り付けた4つ口フラスコに得られた白色結晶16.99gと1, 2-ナフトキノンジ

アジド-5-スルホニルクロリド21.49gとアセトン320ml、蒸留水15mlを仕込み溶解させた。これにトリエチルアミン8.43gのアセトン40ml溶液を室温下30分間かけて滴下し、その後更に4時間反応させた。反応混合物に酢酸5.02gを添加した後、蒸留水4.8lに投入した。析出した黄色沈澱物を濾別し、水洗、乾燥を行い感光物[A-71A]32.7gを得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、ジエステル体は68%、トリエステル体は29%であった。

【0116】合成例6 感光物[A-71B]の合成
白色結晶16.99gの代わりに白色結晶11.33gを用いた以外は合成例5と同様にして感光物[A-71B]26.4gを得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、ジエステル体は10%、トリエステル体は87%であった。

【0117】合成例7 感光物[A-9A]の合成
2, 6-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル) p-クレゾール15g、1, 2-ナフトキノンジ

アジド-5-スルホニルクロリド30.3g及びアセトン300mlを3つ口フラスコに仕込み均一に溶解した。次いでトリエチルアミン/アセトン=12.4g/30mlの混合液を徐々に滴下し、25℃で15時間反応させた。反応混合液を1%塩酸水溶液1500ml中に注ぎ、生じた沈澱物を濾別し、水とメタノールで洗浄、乾燥(40℃)を行い、感光物[A-9A]を回収した。生成物をHPLCで分析したところ、トリエステル体が28%、ジエステル体が59%、残りがその他の低置換体からなる混合物であった。

【0118】合成例8 感光物[A-9B]の合成
2, 6-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル) p-クレゾール10g、1, 2-ナフトキノンジ

アジド-5-スルホニルクロリド30.3g及びアセトン300mlを3つ口フラスコに仕込み均一に溶解した。次いでトリエチルアミン/アセトン=12.4g/30mlの混合液を徐々に滴下し、25℃で15時間反応させた。反応混合液を1%塩酸水溶液1500ml中に注ぎ、生じた沈澱物を濾別し、水とメタノールで洗浄、乾燥(40℃)を行い、感光物[A-9B]を回収

した。生成物をHPLCで分析したところ、トリエステル体が78%、ジエステル体が12%、残りが他の低置換体からなる混合物であった。

【0119】以下に本発明にかかるノボラック樹脂の製造例を示す。

参考例1 ノボラック樹脂(a)の合成

m-クレゾール50g、p-クレゾール50g、37%フォルマリン水溶液45.5g及び稀酸2水和物0.05gを攪拌機、還流冷却管、温度計を取り付けた3つ口フラスコに仕込み、攪拌しながら100℃まで昇温し、10時間反応させた。反応後室温まで冷却し、還流冷却管を取り除いて25mmHgまで減圧した。ついで徐々に160℃まで昇温し、水及び未反応モノマーを除去して73gのノボラック樹脂(a)を得た。これをGPCで分析すると、Mwが6540、分散度は7.4であった。

【0120】参考例2 ノボラック樹脂(b)の合成

ノボラック樹脂(a)を44gをとって、400mlのMEKの溶解し、次いで1600mlのシクロヘキサンを加え、攪拌しながら60℃に加温した。この溶液をそのまま室温まで静置して16時間放置し、沈澱を得た。この沈澱物を回収濾過し、50℃の真空オーブンで乾燥して約15gのノボラック樹脂(b)を得た。これをGPCで分析すると、Mwが8720、分散度は4.3であった。

【0121】参考例3 ノボラック樹脂(c)の合成

m-クレゾール456.6g、p-クレゾール295.8g、37%フォルマリン水溶液404.35gを、攪拌機、還流冷却管、温度計を取り付けた3つ口フラスコに仕込み、110℃の油浴で加熱しながら攪拌した。内温が90℃に達した時点で、1.03gの稀酸2水和物を添加した。その後15時間還流下で反応を続け、更に油浴の温度を200℃まで上げて、還流冷却管を除いた減圧下で水と未反応モノマーを除去してノボラック樹脂(c)565gを得た。GPCで分析したところ、Mwは8860、分散度は7.7であった。

【0122】参考例4 ノボラック樹脂(d)の合成

ノボラック樹脂(c)を44gをとって、280mlのアセトンと175mlのトルエンに溶解し、次いで180mlのヘキサンを加え、攪拌しながら40℃に加温した。この溶液をそのまま室温で静置して16時間放置し、沈澱を得た。この沈澱物を回収濾過し、50℃の真空オーブンで乾燥して約15gのノボラック樹脂(d)を得た。これをGPCで分析すると、Mwが11400、分散度は3.9であった。

【0123】参考例5 ノボラック樹脂(e)の合成

攪拌器と還流器をセットした内容積500mlの三つ口フラスコに、m-クレゾール50g、p-クレゾール25g、2, 5-キシレノール28g、フォルマリン(37%水溶液)53gを仕込み、110℃の油浴で加熱しながら良く攪拌し、稀酸0.15gを加えて15時間加熱

撹拌を行った。次いで温度を200℃に上げ徐々に1～2mmHgまで減圧して2時間蒸留を行い、未反応モノマー、水、ホルムアルデヒド、酢酸等を除いた。温度を室温まで降温しノボラック樹脂(e)81gを得た。これをGPCで分析すると、Mwが4400、分散度は6.5であった。

【0124】参考例6 ノボラック樹脂(f)の合成
ノボラック樹脂(e)20gをメタノール60gで溶解した。これに蒸留水30gを撹拌しながら徐々に樹脂成分を沈澱させた。2層に分離した上層をデカントにより除いた。次いでこれにメタノール30gを加えて溶解し、再び蒸留水40gを撹拌しながら徐々に樹脂成分を沈澱させた。分離した上層をデカントにより除去して回収した樹脂成分を真空乾燥器で40℃に加熱し24時間乾燥してノボラック樹脂(f)7gを得た。GPCで分析したところ、Mwは9860、分散度は2.8であった。

【0125】参考例7 ノボラック樹脂(g)の合成
メチレンビス-p-クレゾール14.4g、o-クレゾール2.2g、2,3-ジメチルフェノール70.2g、2,3,5-トリメチルフェノール27.2g、2,6-ジメチルフェノール9.77gを50gのジエチレングリコールモノメチルエーテルと混合し、撹拌機、還流冷却管、温度計を取り付けた3つロフラスコに仕込んだ。次いで、37%フォルマリン水溶液85.2gを添加、110℃の油浴で加熱しながら撹拌した。内温が90℃に達した時点で、6.2gの酢酸2水和物を添加した。その後18時間油浴の温度を130℃に保って反応を続け、次いで還流冷却管を取り除いて200℃で減圧蒸留し、未反応モノマーを取り除いた。得られたノボラック樹脂はMwが3530、分散度は2.25であった。

【0126】参考例8 ノボラック樹脂(h)の合成
p-クレゾール8.1g、o-クレゾール6.6g、2,3-ジメチルフェノール119.1g、2,3,5-トリメチルフェノール40.8g、2,6-ジメチルフェノール11gを73.5gのジエチレングリコールモノメチルエーテルと混合し、撹拌機、還流冷却管、温度計を取り付けた3つロフラスコに仕込んだ。次いで、37%フォルマリン水溶液133.8gを添加、110℃の油浴で加熱しながら撹拌した。内温が90℃に達した時点で、9.3gの酢酸2水和物を添加した。その後18時間油浴の温度を130℃に保って反応を続け、次いで還流冷却管を取り除いて200℃で減圧蒸留し、未反応モノマーを取り除いた。得られたノボラック樹脂はMwが3830、分散度は2.36であった。

【0127】参考例9 感光物(A)の合成
2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン10g、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロリド41g及びγブチロラクトン400mlを3つ

ロフラスコに仕込み均一に溶解した。次いでトリエチルアミン/アセトン=17g/40mlの混合液を徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合液を1%塩酸水溶液1000ml中に注ぎ、生じた沈澱物を濾別し、水とメタノールで洗浄、乾燥(40℃)を行い、感光物(A)を回収した。生成物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で分析したところ、その254nmの吸光度で検出されるチャート上のピーク面積比で見て、テトラエステル体が81%、トリエステル体が5%、残りがその他の低置換体からなる混合物であった。

【0128】参考例10 感光物(B)の合成
3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインダン-5,6,7,5',6',7'-ヘキサール10g、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロリド32.5g及びアセトン500mlを3つロフラスコに仕込み均一に溶解した。次いでトリエチルアミン/アセトン=13.7g/50mlの混合液を徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合液を1%塩酸水溶液1500ml中に注ぎ、生じた沈澱物を濾別し、水とメタノールで洗浄、乾燥(40℃)を行い、感光物(B)を回収した。生成物をHPLCで分析したところ、ヘキサエステル体が86%、残りがその他の低置換体からなる混合物であった。

【0129】参考例11 感光物(C)の合成
2,6-ビス(2,3,4-トリヒドロキシベンジル)-p-クレゾール10g、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロリド50.4g及びγブチロラクトン500mlを3つロフラスコに仕込み均一に溶解した。次いでトリエチルアミン/アセトン=20.7g/30mlの混合液を徐々に滴下し、20℃で10時間反応させた。反応混合液を1%塩酸水溶液1500ml中に注ぎ、生じた沈澱物を濾別し、水とメタノールで洗浄、乾燥(40℃)を行い、感光物(C)を回収した。生成物をHPLCで分析したところヘプタエステル体が25%、ヘキサエステル体が58%、残りがその他の低置換体からなる混合物であった。

【0130】以下に、上記参考例に於て製造されたノボラック樹脂及び本発明で規定された感電離放射線性化合物を用いて、所定の低分子化合物と組み合わせる処方化された本発明の感電離放射線性樹脂組成物の実施例、及び比較のためのレジストの比較例を示す。

【0131】実施例1～53及び比較例1～35
上記参考例1～8で得られたノボラック樹脂(a)～(h)と、参考例9～11で得られた感光物(A)～(C)、更に本発明で規定した感電離放射線性化合物(A)、感電離放射線性化合物(B)及び低分子化合物を表1及び表2に記載の種類と量で混合し、これを乳酸エチル18gとエトキシエチルプロピオネート4.5gに溶解し、0.1μmのマイクロフィルターを用いて濾過し感電離放射線性樹脂組成物を調製した。ここで表1及び表2に於

ける感電離放射線性化合物(A)及び(B)のナフトキノンジアジド-5-スルホン酸のジエステル体、トリエステル体等の組成は表3に記載の含量値である。この感電離放射線性樹脂組成物をスピナーを用いてシリコンウェハに塗布し、真空吸着式ホットプレートで90℃、60秒間乾燥して膜厚0.98μmのレジスト膜を得た。この膜に縮少投影露光装置(ニコン社製 NSR-2005i9C)を用いて露光した後、110℃の真空吸着式ホットプレートで90秒間加熱し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間現像し、30秒間水洗して乾燥した。

【0132】このようにして得られたシリコンウェハのレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、感電離放射線性樹脂組成物を評価した。その結果を表1及び表2に示す。感度は0.5μmのマスキパターンを再現する露光量をもって定義した。現像ラチチュードを評価するために現像時間を40秒と90秒とに変えて同様な*

表1: 樹脂組成物の組成及び性能評価結果

実施例	水不溶性アルカリ可溶性樹脂	水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物	感電離放射線化合物(A)	感電離放射線化合物(B)	感度 mJ/cm ²	現像ラチチュード	解像力 μm	膜厚依存性	現像残渣
1	ノボラック樹脂(h)4.25g	[C-6]	0.89g	[A-2C]0.70g	[B-2A]1.63g	236	0.92	0.30	0.93
2	" 4.42	"	0.90	" 0.65	[B-3A]1.52	215	0.89	0.32	0.91
3	" 4.05	"	1.01	" 0.73	[B-5A]1.71	270	0.93	0.32	0.96
4	" 4.04	"	1.02	" 0.67	[B-6A]1.54	207	0.90	0.32	0.92
5	" 4.30	"	0.88	" 0.70	[B-10A]1.63	242	0.94	0.31	0.98
6	" 4.37	"	1.04	" 0.63	[B-11A]1.47	210	0.91	0.30	0.88
7	" 4.38	"	1.03	" 0.63	[B-15A]1.50	218	0.92	0.31	0.90
8	" 4.39	"	0.90	" 0.66	[B-28A]1.55	260	0.93	0.33	0.95
9	" 4.35	"	0.94	" 0.68	[B-40A]1.57	208	0.92	0.31	0.86
10	" 4.38	"	0.92	" 0.68	[B-44A]1.55	222	0.88	0.33	0.87
11	" 4.25	"	0.91	" 0.75	[B-57A]1.58	236	0.91	0.31	0.91
12	ノボラック樹脂(g)4.48	"	0.88	" 0.64	[B-61A]1.49	195	0.87	0.32	0.87
13	ノボラック樹脂(h)4.51	"	0.92	" 1.03	[B-72A]1.03	242	0.88	0.30	0.90
14	" 4.38	"	1.02	[A-2A]1.05	[B-72A]1.05	206	0.89	0.32	0.87
15	" 4.24	"	0.93	" 1.16	[B-2B]1.16	230	0.93	0.33	0.86
16	" 4.42	"	0.91	[A-3C]0.65	[B-10A]1.52	240	0.95	0.30	0.90
17	" 4.05	"	0.83	[A-70A]0.85	[B-72A]1.77	175	0.88	0.32	0.88
18	ノボラック樹脂(f)3.64	[C-9]	1.09	[A-3A]0.89	[B-28A]1.59	225	0.96	0.32	0.98

【0134】

【表2】

*評価を行った。この両者での、上記で定義された感度の比をもって現像ラチチュードの指標とした。この値が1.0に近いほど、現像ラチチュードが広くて望ましい結果ということになる。解像力は0.5μmのマスキパターンを再現する露光量における限界解像力を表す。膜厚依存性を評価するため、各サンプルにつき膜厚を1.00μmに合わせて塗布したシリコンウェハを同様にして露光、現像した。膜厚0.98μmのものと、膜厚1.00μmのものの解像力の比で膜厚依存性の指標とした。この比が1.0に近いほど膜厚依存性が少なく望ましい結果ということになる。現像残渣の評価は走査型電子顕微鏡で観察し、レジストパターンの間に現像残渣が観察されるものを×で、観察されないものを○で表した。

【0133】

【表1】

表1のつづき

実施 例	水不溶性 アルカリ可溶性樹脂	水不溶性アルカリ 可溶性低分子化合物	感電離放射線 化合物 (A)	感電離放射線 化合物 (B)	感 度 mj/cm ²	現 像 ラフト-F	解像力 μm	膜 厚 依存性	現像 残渣	
19	ポリアクリル樹脂(f)3.64g	[C- 9]	1.09g	[A- 3C]0.68g	[B-28A]1.59g	230	0.97	0.31	0.98	○
20	"	"	1.03	" 0.69	[B- 3A]1.62	248	0.98	0.32	0.97	○
21	"	"	1.20	" 0.59	[B- 5A]1.37	234	0.99	0.30	0.98	○
22	"	"	1.08	" 0.63	[B-10A]1.47	220	0.98	0.31	0.99	○
23	"	"	1.09	" 0.81	[B-40A]1.22	240	0.97	0.31	0.98	○
24	"	"	1.20	[A- 6A]0.59	[B- 5A]1.37	242	0.96	0.31	0.99	○
25	"	"	"	[A-12A]	" "	226	0.97	0.31	0.96	○
26	"	"	"	[A-22A]	" "	248	0.95	0.32	0.95	○
27	"	"	"	[A-23A]	" "	222	0.98	0.31	0.98	○
28	"	"	"	[A-28A]	" "	206	0.95	0.32	0.94	○
29	"	"	"	[A-38A]0.39	" 1.57	218	0.93	0.32	0.90	○
30	"	"	"	[A-52A]0.59	" 1.37	238	0.92	0.33	0.92	○
31	"	"	"	[A-67A]	" "	180	0.87	0.34	0.89	○
32	"	"	"	[A-70A]	" "	236	0.86	0.34	0.88	○
33	"	"	"	[A-71A]	" "	248	0.87	0.34	0.83	○
34	"	"	"	[A-72A]	" "	246	0.88	0.33	0.87	○
35	"	"	"	[A-75A]	" "	226	0.84	0.34	0.83	○
36	"	"	"	[A-78A]	" "	258	0.85	0.33	0.84	○

【0135】

* * 【表3】

表1のつづき

実施 例	水不溶性 アルカリ可溶性樹脂	水不溶性アルカリ 可溶性低分子化合物	感電離放射線 化合物 (A)	感電離放射線 化合物 (B)	感 度 mJ/cm ²	現 像 ラフト-F	解像力 μm	膜 厚 依存性	現像 残渣
37	ポリアクリル樹脂(h)4.36g	[C- 9] 0.96g	[A-11A]0.65g	[B-10A]1.52g	246	0.94	0.31	0.97	○
38	〃 4.31	[C- 2] 1.01	〃 〃	〃 〃	234	0.93	0.32	0.96	○
39	〃 4.10	[C- 4] 1.22	〃 〃	〃 〃	230	0.98	0.30	0.99	○
40	〃 4.37	[C- 7] 0.96	〃 〃	〃 〃	242	0.97	0.31	0.95	○
41	〃 4.37	[C-16] 0.96	〃 〃	〃 〃	250	0.92	0.30	0.93	○
42	〃 4.47	[C-23] 0.85	〃 〃	〃 〃	226	0.96	0.32	0.97	○
43	〃 4.37	[C-26] 0.96	〃 〃	〃 〃	230	0.94	0.32	0.93	○
44	〃 4.58	[C-28] 0.75	〃 〃	〃 〃	210	0.90	0.32	0.90	○
45	〃 4.47	[C- 9] 0.51 [C-28] 0.34	〃 〃	〃 〃	218	0.91	0.31	0.92	○
46	ポリアクリル樹脂(b)4.47	[C- 8] 0.85	〃 〃	〃 〃	194	0.90	0.33	0.89	○
47	〃 (d)4.47	〃 〃	〃 〃	〃 〃	178	0.92	0.33	0.90	○
48	ポリアクリル樹脂(f)4.10	[C- 4] 1.22	〃 〃	〃 〃	210	0.97	0.31	0.96	○
49	〃 〃	〃 〃	〃 〃	[B-10B] 〃	266	0.90	0.31	0.87	○
50	〃 〃	〃 〃	〃 〃	[B-10C] 〃	206	0.96	0.32	0.94	○
51	〃 〃	〃 〃	[A- 2A] 〃	[B-10A] 〃	218	0.97	0.30	0.98	○
52	〃 〃	〃 〃	[A- 2B] 〃	〃 〃	242	0.90	0.32	0.86	○
53	〃 〃	〃 〃	[A- 2C] 〃	〃 〃	202	0.97	0.31	0.99	○

【0136】

【表4】

表2: 樹脂組成物の組成及び性能評価結果

比較 例	水不溶性 アルカリ可溶性樹脂	水不溶性アルカリ 可溶性低分子化合物	感電線放射線 化合物 (A)	感電線放射線 化合物 (B)	感 度 mj/cm ²	現 像 ラヂュード	解像力	膜 厚 依存性	現像 残渣	
1	ノリック樹脂(a) 4.37g	[C- 6]	1.04g	[A- 2C] 0.63g	[B-10A] 1.47g	126	0.62	0.47	0.71	×
2	" 5.40	"	なし	" "	" "	242	0.74	0.38	0.67	○
3	ノリック樹脂(c) 4.37	[C- 6]	1.04	" "	" "	110	0.58	0.50	0.62	×
4	" 5.40	"	なし	" "	" "	210	0.77	0.42	0.72	○
5	ノリック樹脂(e) 4.37	[C- 6]	1.04	" "	" "	142	0.65	0.38	0.73	×
6	" 5.40	"	なし	" "	" "	238	0.77	0.37	0.62	○
7	ノリック樹脂(b) 5.4	"	なし	" "	" "	650	0.52	0.38	0.63	×
8	" (d) "	"	"	" "	" "	570	0.61	0.42	0.68	×
9	" (f) "	"	"	" "	" "	680	0.57	0.45	0.64	×
10	" (g) "	"	"	" "	" "	720	0.65	0.40	0.48	×
11	" (h) "	"	"	" "	" "	692	0.58	0.42	0.57	×
12	" (b) 4.37	[C- 6]	1.04	" 2.10	なし	272	0.65	0.35	0.72	×
13	" (h) "	"	"	[A- 3C] 2.10	なし	284	0.59	0.36	0.66	×
14	" (h) "	"	"	[A- 6A] "	なし	302	0.61	0.37	0.62	×
15	" (h) "	"	"	[A- 23A] "	なし	294	0.63	0.35	0.58	×
16	" (h) "	"	"	[A- 38A] "	なし	380	0.62	0.36	0.63	×
17	" (h) "	"	"	[A- 52A] "	なし	288	0.61	0.38	0.67	×
18	" (h) "	"	"	[A- 67A] "	なし	274	0.66	0.37	0.72	○

【0137】

* * 【表5】

表2のつづき

比較 例	水不溶性 アルカリ可溶性樹脂	水不溶性アルカリ 可溶性低分子化合物	感電線放射線 化合物 (A)	感電線放射線 化合物 (B)	感 度 mj/cm ²	現 像 マッシュド	解像力	膜 厚 依存性	現像 残渣	
19	ノリック樹脂(h)4.37g	[C- 6]	1.04g	{A-70A}2.10g	なし	290	0.64	0.38	0.56	○
20	" (h) "	"	"	なし	{B- 2A}2.10g	170	0.70	0.37	0.78	○
21	" (h) "	"	"	なし	{B- 3A} "	150	0.68	0.40	0.80	○
22	" (h) "	"	"	なし	{B- 5A} "	180	0.72	0.36	0.84	○
23	" (h) "	"	"	なし	{B-10A} "	160	0.67	0.37	0.78	○
24	" (h) "	"	"	なし	{B-11A} "	154	0.70	0.38	0.80	○
25	" (h) "	"	"	なし	{B-28A} "	146	0.66	0.40	0.82	○
26	" (h) "	"	"	なし	{B-40A} "	140	0.62	0.38	0.84	○
27	" (h) "	"	"	なし	{B-61A} "	148	0.64	0.40	0.73	○
28	" (h) "	"	"	なし	{B-72A} "	136	0.60	0.42	0.72	○
29	" (h) "	"	"	感光物A0.63	{B-10A} "	210	0.71	0.37	0.77	○
30	" (h) "	"	"	" B "	" "	284	0.61	0.39	0.57	×
31	" (h) "	"	"	" C "	" "	310	0.56	0.40	0.61	×
32	" (h) "	"	"	{A- 2B}0.63	{B-10B}2.10	440	0.70	0.36	0.58	×
33	" (h) "	"	"	{A- 3B} "	" "	462	0.67	0.37	0.62	×
34	" (h) "	トリヒドロキシベンゾフェノン 1.04	"	"	"	"	"	"	"	"
35	" (h) "	トリヒドロキシベンゾフェノン 1.04	"	"	"	"	"	"	"	"

【0138】

【表6】

表3: エステル体の組成

骨 格		ジエステル体	トリエステル体	テトラエステル体
(A-2A)	(A-2)	59%	24%	
(A-2B)	"	20	75	
(A-2C)	"	88	3.5	
(A-3A)	(A-3)	61	35	
(A-3B)	"	18	77	
(A-3C)	"	82	3	
(A-6A)	(A-6)	64	30	
(A-11A)	(A-11)	74	18	
(A-12A)	(A-12)	73	20	
(A-22A)	(A-22)	67	27	
(A-23A)	(A-23)	75	19	
(A-28A)	(A-28)	40	38	
(A-38A)	(A-38)	46	39	
(A-52A)	(A-52)	57	28	
(A-67A)	(A-67)	71	20	
(A-70A)	(A-70)	40	40	
(A-71A)	(A-71)	40	37	
(A-72A)	(A-72)	43	32	
(A-75A)	(A-75)	53	36	
(A-78A)	(A-78)	66	25	

【0139】

* * 【表7】

表3つづき

骨 格		ジエステル体	トリエステル体	テトラエステル体
(B-2A)	(B-2)	38%	48%	5%
(B-2B)	(B-2)	48	14	1
(B-3A)	(B-3)	49	22	3
(B-5A)	(B-5)	59	30	4
(B-10A)	(B-10)	53	33	7
(B-10B)	(B-10)	22	63	12
(B-10C)	(B-10)	78	14	3
(B-11A)	(B-11)	36	30	6
(B-15A)	(B-15)	39	35	8
(B-28A)	(B-28)	52	26	11
(B-40A)	(B-40)	39	32	16
(B-44A)	(B-44)	51	23	5
(B-57A)	(B-57)	55	30	8
(B-61A)	(B-61)	46	36	10
(B-72A)	(B-72)	36	36	14

【0140】 以上のように、本発明の要件を満たすレジストサンプルは膜厚依存性及び現像残渣が少なく、高い 50 で現像ラチチュードが優れていることが判る。

【0141】

【発明の効果】本発明の感電離放射線性樹脂組成物は膜厚依存性に優れ、かつ現像残渣が少なく高解像力であり

ながら、現像ラチチュードが広いという特徴を有する。従って、超微細な回路を有する半導体デバイスの量産製造用に最も好適に用いられるものである。